This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

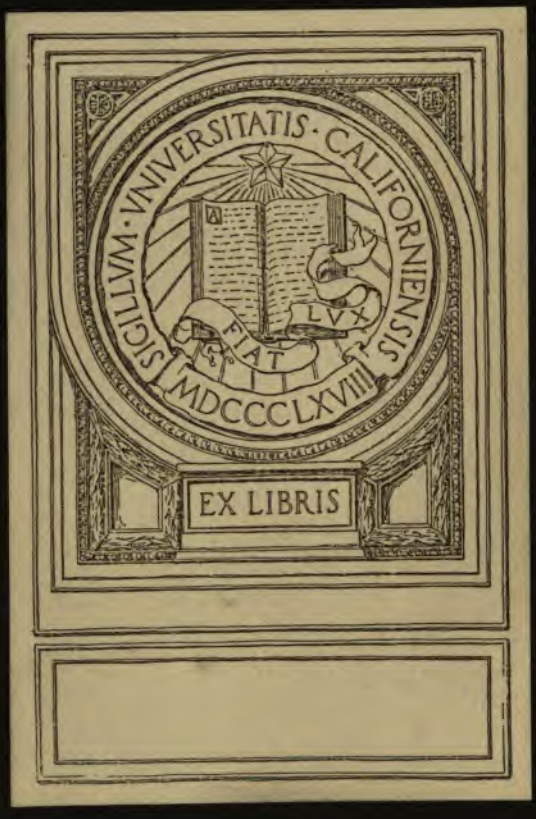
Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

QC
611
S5

$B 24 343

YC 11047

Digitized by Google



Digitized by Google

SAMMLUNG VIEWEG

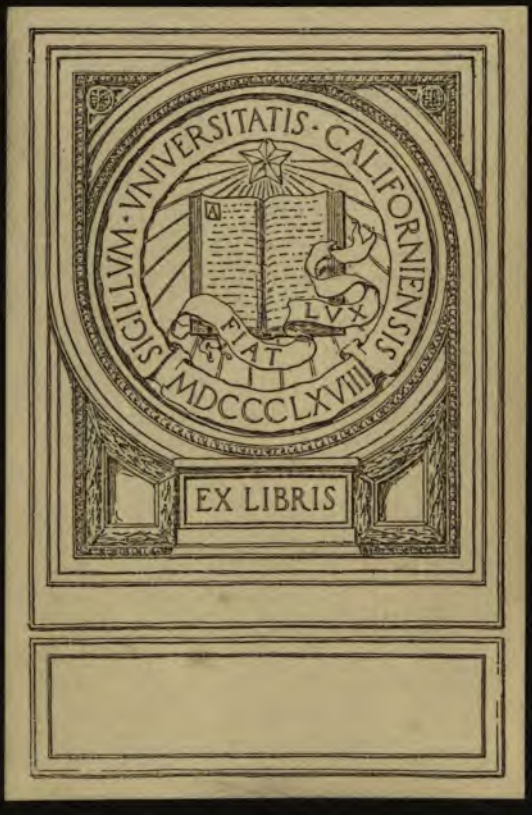
GESFRAGEN AUS DEN GEBIETEN
DER NATURWISSENSCHAFTEN
UND DER TECHNIK

Die Elektrizität in Metallen

Dr. K. Siebel

FRIEDR. VIEWEG & SOHN AKT.-GES.
BRAUNSCHWEIG

Digitized by Google



Digitized by Google

SAMMLUNG VIEWEG

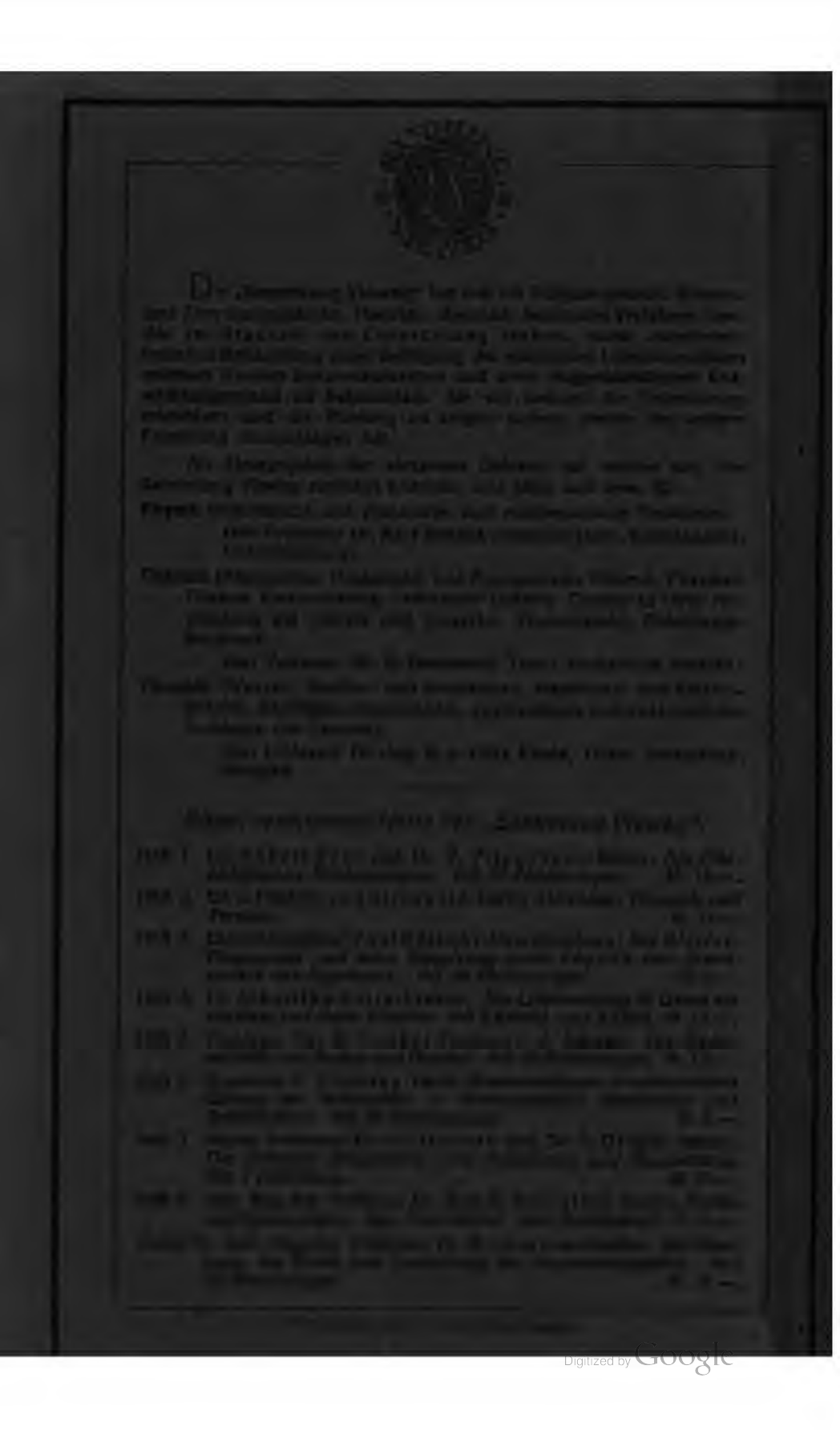
GESPRAGEN AUS DEN GEBIETEN
DER NATURWISSENSCHAFTEN
UND DER TECHNIK

Die Elektrizität in Metallen

Dr. K. Siebel

FRIEDR. VIEWEG & SOHN AKT.-GES.
BRAUNSCHWEIG

Digitized by Google



Digitized by Google

Die

Elektrizität in Metallen

Von

Karl Siebel
in Kiel

Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges.
Braunschweig 1922

Digitized by Google

QC611
S5

Herausgeber dieses Heftes:
Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. Scheel, Berlin

Alle Rechte vorbehalten.

Copyright, 1922, by Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., Braunschweig, Germany.

Digitized by Google

Vorwort.

Über das umfangreiche Gebiet der elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern gibt es außer dem 1911 erschienenen Buch von Bädeker, „Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern", kaum eine zusammenfassende Darstellung. Der Grund hierfür liegt in dem Stoffgebiet selbst. Trotz des sehr umfangreichen Materials, das über Leitfähigkeit, Thermoeffekte usw. vorliegt, fehlt bis heute noch eine als einigermaßen geschlossen zu betrachtende Theorie der Elektrizität in Metallen, die eine verhältnismäßig widerspruchsfreie Darstellung des gesamten fraglichen Gebietes von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus gestattete. Insbesondere hat die Entwicklung der Physik in den letzten zehn Jahren mehr und mehr die Unhaltbarkeit der klassischen Elektronentheorie der Metalle, auf der das Bädekersche Buch noch fast völlig aufgebaut ist, dargetan. Die Zweifel, die sich heute mehr und mehr gegen die alte Elektronentheorie der Metalle erheben, stützen sich zum größten Teil auf die experimentellen Forschungen über das elektrische Verhalten der Metalle bei tiefen und tiefsten Temperaturen, wie sie uns durch die Forscherarbeit von Kamerlingh Onnes zugänglich gemacht sind. Naturgemäß hat infolge der teilweisen Widerlegung der älteren Theorie eine ganze Reihe von neuen Theorien versucht, die fraglichen Probleme von einer anderen Seite anzufassen, oder auch nur durch geeignete Modifikationen die klassische Theorie den neuen Ergebnissen anzupassen. Das Resultat dieser Versuche ist bis heute noch nicht gerade befriedigend.

Wenn trotzdem im folgenden eine kurze Übersicht über den Stand der Forschung auf dem Gebiete der Metallelektrizität gegeben wird, so ist dies Fehlen eines einheitlichen, durch eine

504894

Digitized by Google

sichere Theorie präzisierten Standpunktes für manche unbefriedigende und nicht widerspruchsfreie Punkte der Darstellung mit verantwortlich zu machen. Der Zweck dieses Heftes soll eben in erster Linie nur der sein: Auf experimentellem Gebiet nach Skizzierung der allgemeinen früheren Forschungsergebnisse, die des Zusammenhangs wegen nicht beiseite bleiben durften, die Forschungen der letzten Jahre zur Darstellung zu bringen, die verschiedenen Versuche, auf teilweise ganz neuen Wegen zu einer Elektronentheorie der Metalle zu gelangen, kurz zu schildern und schließlich an den einzelnen Punkten auf die Lücken aufmerksam zu machen, an denen die Forschung zunächst eingreifen muß.

Das Heft ist also, seiner Entstehungsgeschichte entsprechend, als eine Weiterführung bzw. als Ergänzungsversuch des Bädekerschen Buches anzusehen, wobei allerdings des knappen zur Verfügung stehenden Raumes wegen vieles an neuen Ergebnissen und Theorien fortbleiben mußte.

Wenn das geschilderte Ziel neben der Erzeugung eines gewissen Unbefriedigtseins über das bisherige Mißlingen aller Versuche, eine mit der Gesamtheit der Erscheinungen vereinbare Theorie der Elektrizität in Metallen zu schaffen, als erreicht betrachtet wird, ist der Zweck der kleinen Arbeit erfüllt.

Kiel 1921.

Karl Siebel.

Digitized by Google

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 1

Erstes Kapitel. **Die elektrische Leitung** 4

1. Elemente und periodisches System 13
2. Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Temperatur und Druck 19

Neuere Theorien der elektrischen Leitung 25
Änderung der Leitfähigkeit beim Schmelzen 39
Beeinflussung der Leitfähigkeit durch äußeren Druck 43
Die Wärmeleitung der Metalle 47

3. Die elektrische Leitung in den Legierungen und Verbindungen . . 51

Die Metallegierungen 52
Die variablen Leiter 58

Zweites Kapitel. **Die thermoelektrischen Erscheinungen** 62

1. Zusammenstellung einiger Beobachtungsdaten 67
2. Die Heterogeneffekte 70
3. Die Homogeneffekte 74
4. Der vierte thermoelektrische Effekt 80

Drittes Kapitel. **Die galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte** 85

1. Die Transversaleffekte 87
2. Die Longitudinaleffekte 90
3. Beziehungen der Effekte zueinander und zu anderen elektrischen Größen 91

Digitized by Google

Digitized by Google

Einleitung.

Die Erforschung der elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern stellt sich im wesentlichen die Aufgabe, die elektrische Leitfähigkeit, die Gesamtheit der thermoelektrischen Wirkungen, also die thermoelektrische Spannung zwischen zwei Metallen, den Peltier- und den Thomsoneffekt, und schließlich die Gruppe der verschiedenen thermomagnetischen und galvanomagnetischen Effekte in ihren Gesetzmäßigkeiten zu untersuchen und von diesem ganzen Erscheinungskomplex durch Unterordnung aller Einzeltatsachen unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt ein möglichst einfaches und klares Bild zu geben.

Unter metallischen Leitern sind hierbei alle diejenigen Leiter der Elektrizität zu verstehen, an denen die Beobachtung einen Elektrizitätsdurchgang ohne irgendwelche wahrnehmbare, bleibende materielle Änderungen aufweist. Diese Definition verlangt vor allem, daß in zusammengesetzten Leitern keine Konzentrationsverschiebung der Komponenten oder ähnliches auftritt. Im Gegensatz zu den metallischen Leitern stehen also vornehmlich die Elektrolyte, bei denen ein Stromdurchgang stets von einem Transport materieller Teilchen in der Strombahn begleitet ist.

Hiernach sind außer den eigentlichen Metallen auch eine Anzahl metallähnlicher Stoffe wie Arsen, Selen usw., ferner eine große Zahl von Metallverbindungen — besonders manche Metalloxyde und -sulfide, die wenigstens innerhalb gewisser Temperaturgebiete oft metallische Leitung zeigen, gehören hierher — den metallischen Leitern zuzurechnen.

Die Erforschung des elektrischen Verhaltens aller dieser Stoffe ist selbst auf Gebieten, die der experimentellen Arbeit keine ungewöhnlichen Schwierigkeiten bereiten, noch recht lückenhaft. Viel ist schon geleistet, aber noch sehr viel Forscherarbeit ist nötig, um ein klares, in sich geschlossenes Bild aller

Digitized by Google

dieser so überaus interessanten und gerade auch für die praktische Auswertung der naturwissenschaftlichen Erkenntnisse äußerst wichtigen Erscheinungen zu geben. Ein kurz umrissenes Bild des schon Geleisteten zu geben und andererseits diejenigen Punkte aufzuweisen, wo zunächst und in erster Linie die Arbeit des experimentell und theoretisch arbeitenden Forschers angreifen muß, soll das Ziel der folgenden Arbeit sein.

Es kann nicht die Rede davon sein, hier alle experimentell festgestellten Einzeltatsachen aufzuzählen, auch ist es nicht möglich, die so überaus mannigfachen Versuche einer theoretischen Behandlung der einzelnen Probleme alle zur Darstellung zu bringen. Wir müssen uns damit begnügen, eine kurze Zusammenstellung der charakteristischsten Beobachtungen zu geben, die großen Gesetzmäßigkeiten aufzuweisen und diejenigen theoretischen Anschauungen zu skizzieren, an denen der Weg und das Ziel der theoretischen Forschung am klarsten zum Ausdruck kommt.

Ehe wir an die Lösung dieser Aufgabe im einzelnen herantreten, muß zunächst kurz auf diejenigen Vorstellungen von dem Wesen und dem Mechanismus der elektrischen Vorgänge in metallischen Leitern eingegangen werden, mit deren Auftreten die planmäßige Erforschung der Metallelektrizität erst eigentlich einsetzt. Es sind dies die Vorstellungen der Elektronentheorie der Metallelektrizität, wie sie uns von ihren Hauptbegründern Riecke, Drude, J. J. Thomson und H. A. Lorentz gegeben wurde.

Diese Elektronentheorie der Metalle, die im folgenden stets abkürzend als gaskinetische Elektronentheorie bezeichnet werden soll, geht von folgenden recht einfachen Vorstellungen aus.

Ein von Tag zu Tag wachsendes Beobachtungsmaterial hat die Forschung zu dem zwingenden Schluß geführt, daß die Elektrizität, gleichgültig, welche Erscheinungen sie auch an materiellen Körpern hervorruft, stets in gewissen kleinsten Quanten, den Elektronen, auftritt, sich also sozusagen wie ein atomar aufgebauter Körper verhält.

Die Elektronentheorie der Metalle nimmt nun an, daß im Innern aller metallisch leitenden Stoffe frei bewegliche Elektronen vorhanden sind, die durch vorläufig unbekannte Vorgänge irgendwelcher Art sich von den Stoffatomen getrennt haben und getrennt

Digitized by Google

bleiben. Diese Elektronen sind alle untereinander völlig gleichartig, repräsentieren also vor allem auch stets dieselbe Quantität Elektrizität, nämlich eine negative Ladung von $4{,}774 \cdot 10^{-10}$ elst. E. Diese Elektronen werden als völlig gleich angesehen mit den Elektrizitätsquanten, die wir bei anderen elektrischen Erscheinungen, z. B. in den Kathodenstrahlen vor uns haben.

Diesen frei beweglichen Elektronen im Innern der Metalle wird nun als weitere Haupteigenschaft zugeschrieben, sich genau wie die Atome eines idealen Gases zu verhalten, also den Gesetzen der kinetischen Gastheorie zu gehorchen. So soll ihre mittlere kinetische Energie ganz allein eine Funktion der absoluten Temperatur, und zwar derselben direkt proportional sein. Die mittlere kinetische Energie eines Elektrons wird demgemäß, bezogen auf die gleiche Temperatur, gleich der Energie eines einzelnen Gasatoms. Es wird also diese Energie

$$u = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T,$$

wo N die Anzahl der Gasmoleküle eines Mols, die Avogadrosche Zahl, und R die universelle Gaskonstante $8{,}316 \cdot 10^7$ erg/Grad bedeutet.

Zur Bestimmung der Zahl N gibt es bekanntlich recht verschiedene Wege[1]). So folgt z. B. aus den Messungen elektrochemischer Prozesse die Ladung eines Mols zu

$$F = N \cdot e = 9647 \text{ elm. E.}$$

Es wird also $N = \frac{F}{e} = 6{,}175 \cdot 10^{23}$ und demgemäß

$$u = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T = 2{,}02 \cdot 10^{-16} T = \alpha T.$$

Aus entsprechenden gaskinetischen und ähnlichen Betrachtungen lassen sich, wenn auch zum Teil nur sehr unsichere Werte für freie Weglänge des Elektrons usw. berechnen.

Die einzelnen elektrischen Erscheinungen werden nun auf Grund dieser gaskinetischen Elektronentheorie derart behandelt, daß man im jeweilig vorliegenden Falle Größe und Art der Be-

[1]) Eine Zusammenstellung der verschiedenen Methoden findet man z. B. bei Perrin: Die Atome, übersetzt von A. Lottermoser.

Digitized by Google

wegung der freien Elektronen unter dem Einflusse der gerade wirkenden Kräfte, z. B. eines elektrischen Feldes, untersucht, und, da ja jedes Elektron eine elektrische Ladung repräsentiert, aus der Geschwindigkeit und Zahl der bewegten Elektronen auf Stromstärke usw. schließt.

Erstes Kapitel.

Die elektrische Leitung.

Das allgemeinste Gesetz, das das Verhalten eines metallischen Leiters einem hindurchfließenden Strome gegenüber regelt, ist das Ohmsche Gesetz. Es besagt, daß in einem gegebenen Leiter bei konstant gehaltenen äußeren Bedingungen von Temperatur, Druck usw. das Verhältnis der angelegten Spannung zu der Stromstärke konstant ist. Dies konstante Verhältnis heißt der elektrische Widerstand des Leiters. Der auf einem Würfel mit 1 cm Kantenlänge berechnete Widerstand wird als spezifischer Widerstand σ, das Reziproke von σ, $\frac{1}{\sigma} = K$, wird als spezifische Leitfähigkeit bezeichnet.

Soweit wir wissen, ist das Ohmsche Gesetz selbst bei allerstärkster Strombelastung eines Leiters streng gültig. Lecher[1]) hat sehr dünne Drähte, z. B. Silberdraht von 0,03 mm Durchmesser, unter starker Kühlung bis 10 Amp. belastet, also Stromdichten bis $1{,}4 \cdot 10^4$ Amp./qmm erreicht, ohne eine merkliche Abweichung vom strengen Gesetz zu finden. Rausch v. Traubenberg[2]) hat die Strombelastung noch höher getrieben. Da selbst bei bester Kühlung aber eine starke Erwärmung des Leiters und damit eine große Unsicherheit der Messungen unvermeidlich ist, wenn eine Belastung des Leiters mit einem stationären Strom vorgenommen wird, wie es Lecher getan hatte, so ließ v. Traubenberg nur kurzdauernde oszillatorische Entladungen eines aus Kapazität und Funkenstrecke gebildeten Schwingungskreises durch den Widerstand gehen. Einen Kon-

[1]) Lecher, Ber. d. Wiener Akad. d. Wiss. 1907.
[2]) Rausch v. Traubenberg, Phys. Zeitschr. 18, 75, 1917.

Digitized by Google

stantandraht von 0,1 mm Durchmesser konnte v. Traubenberg bis zu einer Stromdichte von $10{,}5 \cdot 10^4$ Amp./qmm bei einer Spannung von 550 Volt/cm belasten, ohne größere Abweichungen vom Ohmschen Gesetz zu finden, als den unvermeidlichen Versuchsfehlern entsprach. Ein Kruppindraht von 0,05 mm Durchmesser wurde sogar einer Spannung von 1500 Volt/cm ausgesetzt.

Ebensowenig wie das Verhältnis von Spannung zu Stromstärke unter gleichbleibenden Bedingungen an Temperatur usw. von den Absolutwerten der Spannung und Stromdichte abhängt, wird durch die Temperaturänderung des Leiters, wie sie ohne besondere Maßnahmen im allgemeinen eintritt, die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes berührt. Die bei Stromdurchgang durch einen Leiter sekundlich erzeugte Wärmemenge $Q = JEA$ cal, wo A das elektrische Wärmeäquivalent 0,239 cal/Wattsec. bedeutet, ändert zwar infolge der Temperaturerhöhung außer den Dimensionen des Leiters auch seinen spezifischen Widerstand. Aber die Proportionalität von Stromstärke und Spannung wird dadurch in keiner Weise gestört. Das Ohmsche Gesetz gilt also auch bei den verschiedensten Temperaturen. Nur in zwei Fällen, bei ganz extrem tiefen Temperaturen, im Zustande der sogenannten Überleitfähigkeit (vgl. S. 23) einerseits und bei äußerst geringer Dicke des Leiters andererseits wird das Ohmsche Gesetz ungültig. Auf die Erscheinungen der Überleitfähigkeit wird weiter unten ausführlich eingegangen werden.

Über das Versagen des Ohmschen Gesetzes bei sehr geringer Dicke des Leiters wissen wir etwa folgendes.

Vielfache Untersuchungen haben gezeigt, daß ganz dünne Schichten von metallisch leitenden Stoffen bei einer je nach der Natur des betreffenden Stoffes verschiedenen Schichtdicke von wenigen $\mu\mu$ an plötzlich einen viel größeren spezifischen Widerstand zeigen, als bei dickeren Stücken gemessen wurde. Konstanz der Temperatur usw. wird dabei natürlich vorausgesetzt.

So fand Pogany[1]), daß bei einer Platinschicht die Produkte aus Schichtdicke und Widerstand, Größen, die dem spezifischen Widerstand proportional sind, bis herab zu etwa 7 $\mu\mu$ beinahe konstant waren oder doch nur ganz langsam größer wurden.

[1]) Pogany, Ann. d. Phys. (4) **49**, 531, 1916.

Digitized by Google

Bei weiterer Verringerung der Schichtdicke aber stiegen die Produkte rasch und wurden bei Annäherung an eine Dicke von 1 $\mu\mu$ ungeheuer groß (Tab. 1).

Tabelle 1.

Schichtdicke in $\mu\mu$	Ohm $\times$ $\mu\mu$	Schichtdicke in $\mu\mu$	Ohm $\times$ $\mu\mu$
1	—	6,6	1 580
1,2	48 000	7,0	1 034
2,2	17 120	11,7	1 078
4,0	8 170	26,1	1 065

Bei Palladium beginnt das starke Wachsen des spezifischen Widerstandes bei etwa 9 $\mu\mu$, bei Gold bei 12 $\mu\mu$, bei Silber bei etwa 15 $\mu\mu$. Hervorzuheben ist das Resultat von Pogany, daß beim Silber im Gegensatz zu den anderen gemessenen Metallen schon bei Schichtdicken von 4,9 $\mu\mu$ an der Widerstand unmeßbar groß gefunden wurde.

Andere Beobachter[1]) haben gefunden, daß schon bei Schichtdicken von 400 $\mu\mu$ an der spezifische Widerstand etwas größer ist, als für das kompakte Material gefunden wurde, und daß von 400 $\mu\mu$ abwärts der spezifische Widerstand langsam abnimmt.

Als Ergebnis der verschiedenen, untereinander oft widerspruchsvollen Untersuchungen scheint nach Pogany zu folgen, daß der spezifische Widerstand als Funktion der Schichtdicke im rechtwinkligen Koordinatensystem sich als gleichseitige Hyperbel darstellen läßt, deren Scheitel in der Gegend von etwa 10 $\mu\mu$ liegt. Naturgemäß sind alle diese experimentellen Resultate in bezug auf die genauen Zahlenwerte stark durch unvermeidliche Versuchsfehler getrübt, da bei der Herstellung so dünner Schichten Beeinflussungen der elektrischen Leitung durch Strukturstörungen unvermeidlich sind.

Eine vorläufig noch nicht näher untersuchte Möglichkeit, die eine weitere Einschränkung des Gültigkeitsbereiches des Ohmschen Gesetzes zur Folge haben würde, ist das Auftreten eines Sättigungsstromes in metallischen Leitern, wie er z. B. bei dem Elektrizitätsdurchgang durch Gase beobachtet wird. Ein solcher Sättigungsstrom würde wohl auch in Metallen existieren,

[1]) A. Riede, Ann. d. Phys. (4) 49, 763, 1915.

Digitized by Google

wenn die Anzahl der gemäß der Anschauung der gaskinetischen Elektronentheorie für den Elektrizitätstransport verfügbaren freien Leitungselektronen so begrenzt sein könnte, daß bei immer höherer angelegter Spannung schließlich ein der Spannung proportionales Wachsen der Stromstärke unmöglich würde. Doch ist aller Wahrscheinlichkeit nach diese Grenze so hoch, daß vorläufig an eine experimentelle Verwirklichung gar nicht zu denken ist (vgl. auch S. 38).

In der folgenden Tabelle[1]) wird nun zunächst eine Übersicht über die Größe der elektrischen Leitfähigkeit K der Metalle und der metallisch leitenden Elemente gegeben.

Tabelle 2.

	$K\,10^{-4}$		$K\,10^{-4}$
Cu	64,0	Sn	9
Ag	67,0	Pb	5,1
Au	46	Ce	1,28 bei 18° [2])
Li	11,7	Pr	1,14 „ 18°
Na	23,3	Nd	1,30 „ 18°
K	15,0	Nb	0,4
Rb	7,8	As	2,85
Cs	5,2	Sb	2,61
		Bi	0,9
Mg	23,0	Ta	6,8
Ca	9,5 bei 20°	Cr	38,5
Sr	4,0	Mo	22,7
Zn	18,0	W	20,4
Cd	14,6	U	> 1,6 bei 18° [2])
Hg	1,063	Te	0,0005
		Fe	11,3
Al	37,3	Co	11
Ga	1,87	Ni	14,42
In	11,9	Ru	> 7 bei 18° [2])
Tl	5,6	Rh	21,3
La	1,68	Pd	9,79
C	0,034 Graphit	Os	10
Si	0,001	Ir	20
Ti	0,28	Pt	9,9

[1]) Die Werte sind zum größten Teil entnommen aus Landolt-Börnstein, Physikal.-chemische Tabellen, 4. Aufl. 1912 und Bädeker, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern.

[2]) Nach Benedicks, Int. Zeitschr. f. Metallographie 7, 224, 1915.

Digitized by Google

Man sieht daraus, in wie weiten Grenzen die Leitfähigkeit schwankt, und wie ein allmählicher Übergang zu den völligen Nichtleitern stattfindet. Zur Vervollständigung der Übersicht sei noch auf die Tabelle 8 auf S. 61 verwiesen, in der die spezifischen Widerstände einiger metallisch leitenden Verbindungen zusammengestellt sind.

Gerade für die reinen Metalle liegt meist eine große Anzahl von Einzelmessungen verschiedener Beobachter vor, deren Ergebnisse oft beträchtliche Differenzen aufweisen. Hierbei ist zu bedenken, daß die Erfahrung gezeigt hat, daß mit wachsender Reinheit des Metalles die Leitfähigkeit zunimmt, und demgemäß im allgemeinen die größten Zahlenangaben für die spezifische Leitfähigkeit, soweit die äußeren Bedingungen übereinstimmen, den Anspruch auf größere Genauigkeit erheben können. Soweit nichts besonderes bemerkt ist, gelten die angegebenen Werte für das reine Element bei 0°.

Ehe wir uns einer eingehenden Besprechung der empirischen Gesetzmäßigkeiten in der elektrischen Leitfähigkeit der Elemente und vor allem der Abhängigkeit der Leitfähigkeit einer bestimmten Substanz von den äußeren Bedingungen an Temperatur, Druck usw. zuwenden, muß zunächst eine kurze Darstellung vorausgehen, die zeigt, welches Bild die gaskinetische Elektronentheorie sich bisher von der metallischen Leitung gemacht hat.

Die allgemeinen Grundlagen der gaskinetischen Elektronentheorie der Metalle waren oben schon gegeben worden. Für den Elektrizitätstransport kommen allein die freien, den Gesetzen der kinetischen Gastheorie gehorchenden Elektronen in Frage. Unter der Wirkung eines elektrischen Feldes $\mathfrak{E}$ wird den Elektronen eine gewisse Beschleunigung erteilt; diese Beschleunigung wirkt jeweilig nur in der Zeit t zwischen zwei Zusammenstößen der Elektronen infolge der Wärmebewegung, und es ist demnach der Geschwindigkeitszuwachs $= \mathfrak{E}\frac{e}{m}t$. Ist l die freie Weglänge und v die mittlere, aus der Voraussetzung $\frac{1}{2}mv^2 = \alpha T$ zu berechnende Geschwindigkeit der Elektronen, so wird

$$t = \frac{l}{v} \quad \text{und} \quad \mathfrak{E}\frac{e}{m}t = \mathfrak{E}\frac{e}{m}\frac{l}{v}.$$

Diese Beschleunigung bewirkt nun, daß die Elektronen, die vor Anlegen des Feldes in völlig ungeordneter Bewegung waren,

Digitized by Google

eine Vorzugsbewegung gegen (da die Elektronen negative Ladung tragen) die Feldrichtung bekommen. Dieser Geschwindigkeitszuwachs ist im Durchschnitt

$$c = \frac{1}{2} \mathfrak{E} \frac{e}{m} \frac{l}{v},$$

wobei angenommen werden muß, daß die Geschwindigkeit unter der Feldwirkung klein ist gegen die Geschwindigkeit der Wärmebewegung. Diese Annahme muß eingeführt werden, weil sonst, wie J. J. Thomson[1]) gezeigt hat, die Stromdichte nicht mehr als der Feldstärke proportional herauskommen würde, wie es das Ohmsche Gesetz fordert. Die Stromdichte wird dann vielmehr proportional der Wurzel aus der Feldstärke. Die Spannung, bei der diese Änderung des Ohmschen Gesetzes eintreten würde, beträgt nach Thomson vielleicht 10^6 Volt/cm, eine Spannung, die wir wohl kaum experimentell werden verwirklichen können.

Ist nun n die Anzahl der Elektronen, die infolge der eben beschriebenen geordneten Bewegung in der Sekunde durch 1 qcm des Leiters wandern, also die Anzahl von Elektronen in 1 cm^3 des Leiters, so wird die resultierende Stromdichte

$$j = nec = ne \frac{1}{2} \mathfrak{E} \frac{e}{m} \frac{l}{v},$$

oder die Stromdichte im Felde 1, d. h. die elektrische Leitfähigkeit

$$K = \frac{1}{2} \frac{ne^2 l}{mv},$$

wofür auch unter Berücksichtigung der Voraussetzung

$$\tfrac{1}{2} m v^2 = \alpha T$$

geschrieben werden kann:

$$K = \frac{ne^2 vl}{4\alpha T}.$$

Die Leitfähigkeit soll also nach dieser Berechnung der absoluten Temperatur umgekehrt proportional sein.

Die durch das Feld geregelte geordnete Elektronenbewegung wird infolge der Zusammenstöße der Elektronen mit den Atomen gestört. Bei jedem Zusammenstoß verliert ein Elektron die über die allgemeine Wärmebewegung hinausgehende Geschwindigkeit. Auf diese Weise wird die aus dem elektrischen Felde stammende Energie letzten Endes in ungeordnete Wärmebewegung der Atome,

[1]) J. J. Thomson, Korpuskulartheorie der Materie (Braunschweig 1908), S. 52.

Digitized by Google

die Joulesche Wärme umgesetzt. Würden diese wie eine innere Reibung wirkenden Zusammenstöße nicht sein, so würden die Elektronen im Felde niemals eine gleichmäßige Durchschnittsgeschwindigkeit erreichen können. Hier steckt offenbar die tiefere Ursache für die Proportionalität zwischen Feldstärke und Stromdichte.

Es ist zur Formel für K noch zu bemerken, daß infolge Einführung besonderer Annahmen einige Autoren einen anderen Zahlenfaktor finden[1]). Lorentz hat, indem er das Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz auf die Elektronenbewegung anwendete,

$$K = \sqrt{\frac{2}{3\pi}} \frac{n e^2 v l}{\alpha T}$$

erhalten.

Bei der theoretischen Behandlung der Frage der metallischen Leitung mit Hilfe der gaskinetischen Elektronentheorie stößt man von selbst gleichzeitig auf das Problem der metallischen Wärmeleitung, da ja den Elektronen Teilnahme an der Wärmebewegung zugeschrieben wird. Ein Streifen des Forschungsgebietes der metallischen Wärmeleitung ist also im folgenden unvermeidlich.

Wir gehen davon aus, daß beide, Atome wie Elektronen, infolge ihrer Bewegungsenergie den Wärmeinhalt des Metalles bestimmen, Atome und Elektronen stehen im Temperaturgleichgewicht, das durch die fortwährenden wechselseitigen Zusammenstöße aufrecht erhalten wird.

Auf jeden der drei Freiheitsgrade des frei beweglichen Elektrons entfällt dieselbe Energie, die nach dem Gesetz der gleichmäßigen Energieverteilung auf jeden Freiheitsgrad eines idealen einatomigen Gases kommt, nämlich

$$\tfrac{1}{2} k T = 0{,}67 \cdot 10^{-16} T,$$

wo $k = \frac{R}{N}$ ist.

Wird nun die eine Seite eines metallischen Leiters erhitzt, so werden gleichzeitig mit den betreffenden Atomen die Elektronen in diesem Metallteil ihre kinetische Energie erhöhen.

---

[1]) E. Kretschmann, Ann. d. Phys. 65, 720, 1921, findet, daß der Drudesche Ausdruck $K = \frac{1}{2} \frac{e^2 n l}{m v}$ richtig lauten müßte $K = \frac{2}{3} \frac{e^2 n l}{2 m v}$.

Digitized by Google

Infolge des stets vorhandenen Diffusionsvorganges zwischen den Elektronen tritt eine allmähliche Übertragung der Energie der höher temperierten Elektronen auf die Atome und Elektronen mit geringerem Energieinhalt ein. Eine einmalig an einer Stelle des Leiters hervorgebrachte Energieerhöhung wird also infolge der Elektronenbewegung in einiger Zeit auf alle Atome und Elektronen gleichmäßig verteilt, es ist Temperaturausgleich eingetreten.

Nach dieser Vorstellung wird also die Wärmeleitung in metallisch leitenden Stoffen fast ausschließlich durch die freien Leitungselektronen besorgt. Unter dieser Annahme, daß die Form der Wärmeleitung, wie sie in Isolatoren auftritt, bei den Metallen keine nennenswerte Rolle spielt, findet die kinetische Elektronentheorie für die thermische Leitfähigkeit eines Metalles den Ausdruck

$$\lambda = \tfrac{1}{8} n l v \alpha,$$

wo n, l, v und α die oben genannte Bedeutung haben. Nach Lorentz ergibt sich

$$\lambda = \frac{8}{9}\sqrt{\frac{2}{3\pi}}\, n l v \alpha.$$

Während also aus der Theorie die elektrische Leitfähigkeit sich als umgekehrt proportional der absoluten Temperatur ergibt, erscheint die Wärmeleitfähigkeit als temperaturunabhängig. Wieweit diese Folgerungen mit der Erfahrung übereinstimmen, wird später geschildert werden. Hier sei nur noch auf eine wichtige Konsequenz aus obigen Ausdrücken hingewiesen, nämlich auf die Ableitung des Wiedemann-Franzschen bzw. Lorenzschen Gesetzes. Das Wiedemann-Franzsche Gesetz besagt, daß elektrisches und thermisches Leitvermögen der Metalle einander bei gleichen Temperaturen proportional sind. L. Lorenz stellte ergänzend das Gesetz auf, daß für alle Metalle das Verhältnis der beiden Leitfähigkeiten bezogen auf die gleiche Temperatur gleich ist und proportional der absoluten Temperatur zunimmt. Durch Division der beiden Gleichungen für λ und K folgt sofort

$$\frac{\lambda}{K} = \frac{4}{3}\left(\frac{\alpha}{e}\right)^2 T = \text{const} \times T,$$

wie es das Lorenzsche Gesetz fordert.

Sehr wichtig ist nun, daß im Gegensatz zu den Formeln für λ und K allein, dieser Ausdruck für $\frac{\lambda}{K}$ zahlenmäßig aus-

Digitized by Google

wertbar ist, da er keine Größen wie l, n, v, die direkt weder gemessen, noch auch mit genügender Sicherheit berechnet werden können, enthält. Es ist also eine direkte experimentelle Nachprüfung obiger Beziehung möglich. Diese zeigt, wie hier schon vorweggenommen werden soll, daß der Ausdruck innerhalb gewisser Temperaturgrenzen eine recht gute Annäherung an die Wirklichkeit bedeutet, wie aber neue Untersuchungen gezeigt haben, gerade bei sehr tiefen Temperaturen nicht mehr gilt. Wir wissen heute, daß das Wiedemann-Franzsche und Lorenzsche Gesetz, dessen theoretische Ableitung aus den Voraussetzungen der gaskinetischen Elektronentheorie stets als stärkste Stütze dieser Theorie gegolten hatte, nur ein Annäherungsgesetz ist, in dem wohl ein richtiger Kern steckt, das aber in seiner Einfachheit der komplizierten Wirklichkeit nicht Genüge leistet.

Aber ein sehr gewichtiger Einwand gegen die Grundvorstellungen der gaskinetischen Elektronentheorie ist von ganz anderer Seite her durch die Forschung der letzten Jahre immer stärker erhoben worden. Aus manchen Messungen auf den verschiedenen Gebieten kann man Schlüsse auf die Mindestzahl der freien Elektronen in Metallen ziehen. So hat J. J. Thomson aus Versuchen von Hagen und Rubens über die Reflexion langwelliger Wärmestrahlen an Metallen geschlossen, daß die Zahl der freien Elektronen in 1 cm^3 Ag von der Größe 10^{24} ist, von ungefähr derselben Größenordnung wie die Anzahl der Ag-Atome selbst. Unter der Annahme nun, daß die freien Elektronen je pro Grad Temperaturerhöhung eine Energie von $\alpha = 2{,}01 \cdot 10^{-16}$ erg aufnehmen, berechnet sich, daß die spezifische Wärme des Silbers zum großen Teil auf Kosten der Elektronenenergie kommt. Das muß aber als ausgeschlossen gelten, denn sonst wäre ein Verschwinden der spezifischen Wärme eines Metalles bei sehr tiefen Temperaturen unmöglich, wie es der Versuch gezeigt hat, da andererseits das elektrische Leitvermögen sehr groß wird.

Wieweit im übrigen die gaskinetische Elektronentheorie die elektrischen Erscheinungen in Metallen zu deuten versteht, wo das Experiment sie widerlegt hat, und wie die Theorie diese Schwierigkeiten zu beseitigen sucht, wird im folgenden deutlicher zutage treten.

Digitized by Google

Gesetzmäßigkeiten in der Leitfähigkeit der Elemente, Legierungen und Metallverbindungen.

1. Elemente und periodisches System.

Die vielfachen Versuche, die Leitfähigkeit der metallischen Leiter in eindeutigen Zusammenhang mit anderen physikalischen Größen zu bringen, letzten Endes also die elektrischen Eigenschaften der Metalle in jeder Richtung eindeutig aus den Grundkonstanten der einzelnen Stoffe vorauszusagen, haben bisher noch keine endgültige Lösung erhalten. Am naheliegendsten wäre es bei diesen Versuchen, zunächst einmal die Leiter in der Reihenfolge ihrer Leitfähigkeitswerte anzuordnen und zu sehen, ob diese Gruppierung mit anderen physikalischen oder chemischen Eigenschaften parallel geht. Doch ist auf diese Weise nichts zu erreichen.

Ein anderer Versuch, der einen Zusammenhang zwischen Anordnung der Elemente im periodischen System und Leitfähigkeit sucht und von Benedicks[1]) stammt, ist dagegen äußerst beachtenswert.

Benedicks stellt die atomare Leitfähigkeit eines Stoffes, d. h. den Quotienten aus spezifischer Leitfähigkeit K und der relativen Anzahl der Atome im cm^3 $\frac{s}{A}$, wo s das spezifische Gewicht und A das Atomgewicht bedeuten, als Funktion der Atomgewichte in der Anordnung des periodischen Systems dar:

$$K_{at} = K\frac{A}{s}.$$

Für $K\frac{A}{s}$ kann auch $K.V$, wo V das Atomvolumen bedeutet, geschrieben werden. K_{at} entspricht also etwa dem Äquivalentleitvermögen bei den Elektrolyten. Der bei dieser Darstellung gewonnene Linienzug zeigt eine Reihe sehr starker Maxima. Die größten Werte für K_{at} haben die Metalle K, Ag, Na, Rb, Au, Cu, Cs. Kalium besitzt die größte Leitfähigkeit pro Atom. Cu kommt in dieser Darstellung erst an sechster Stelle. Der Linienzug hat große Ähnlichkeit mit den Atomvolumenkurven

[1]) Benedicks, Jahrb. d. Rad. 13, 351, 1916.

Digitized by Google

selbst. Benedicks zieht aus seinem Verlauf den Schluß, daß ein Stoff um so besser atomar leitet in dem Maße, wie das Atom

1. einwertig und stark elektropositiv ist, also leicht Elektronen abspaltet,
2. seinen Nachbarn nahe liegt,
3. nicht zu großes Atomgewicht besitzt.

Diese noch wenig durchsichtige Darstellung, auf die wir im einzelnen nicht weiter eingehen, da Benedicks selbst weiterhin eine Verbesserung vornimmt, steht in engster Verbindung mit einer von den Vorstellungen der gaskinetischen Elektronentheorie beträchtlich abweichenden Theorie der metallischen elektrischen Leitung.

Benedicks stellt die Hypothese auf, daß die Elektrizitätsleitung im Metall nicht im Sinne der alten Theorie unter Vermittlung dauernd oder doch längere Zeit freier Elektronen allein durch den freien Raum zwischen den Atomen hindurchgeht, sondern vielmehr so zustande kommt, daß die am leichtesten aus den Atomen abspaltbaren Elektronen (also wohl im allgemeinen die äußersten) unter Wirkung eines elektrischen Feldes von Atom zu Atom überspringen, wenn die Atome zusammenstoßen. Die hierin steckende Annahme, daß bei allen Temperaturen auch im festen Metall fortwährend Zusammenstöße der Atome stattfinden sollen, ist allerdings recht wenig begründet. Die Zunahme der Leitfähigkeit bei abnehmender Temperatur ergibt sich fernerhin aus der Annahme einer bei sinkender Temperatur immer weitergehenden Zusammenballung der Atome (Agglomerationshypothese, aus der Benedicks auch die Abnahme der Atomwärme erklärt).

Diese Theorie von Benedicks fordert also, daß ein Metall um so besser leiten müsse, je leichter seine Atome Elektronen abzuspalten vermögen, und je geringer die Atomdistanzen sind, je häufiger demgemäß in der Zeiteinheit Berührungen der Atome und Übergänge eines Elektrons von Atom zu Atom stattfinden können. Die Theorie gibt also die oben angedeutete Beziehung der atomaren Leitfähigkeit zum periodischen System qualitativ richtig wieder.

Benedicks führt seine Theorie nun weiter aus durch Einführung des Begriffs der „elektrischen Leitungskapazität“ C.

Es war schon erwähnt, daß die Leitfähigkeit nach Benedicks mit der Anzahl der Atomzusammenstöße in der Sekunde steigen muß. Diese Berührungszahl ist aber bei zwei Metallen mit gleichem Atomabstand um so größer, je größer die Eigenfrequenz der Atome ist. Benedicks setzt demgemäß

$$K.V = K_{at} = C\nu.$$

Die Größe C faßt Benedicks in etwas unklarer Weise auf als die Leichtigkeit, mit der ein Atom Elektronen abspaltet. Stellt man nun $C = \frac{K_{at}}{\nu}$ als Funktion der Atomgewichte dar, so ergibt sich ein bedeutend klareres Bild als vorher für K_{at} allein. Die wichtigsten Punkte einer näheren Analyse dieses Bildes sind:

C sinkt im allgemeinen in einer Periode des periodischen Systems von einem maximalen Wert in der 1. Gruppe bis zu einem Minimum in der 0. bzw. 8. Gruppe, entsprechend der Abnahme der Fähigkeit, Elektronen abzuspalten. Sehr interessant ist auch das Auftreten sekundärer Maxima bei Cu, Ag, Au, entsprechend der Sonderstellung dieser Elemente in der 1. Gruppe.

Eine interessante Beleuchtung findet diese Benedickssche Theorie, insbesondere der Begriff der Leistungskapazität C durch gewisse Folgerungen, die Vegard[1]) aus Untersuchungen der Röntgenspektren der Elemente auf den Atombau zieht. Vegard setzt auseinander, daß die Anzahl der Elektronen auf den äußersten Elektronenbahnen des Bohrschen Modells in periodischer Wiederholung von 1 bis zu höheren Zahlen zunimmt, so zwar, daß nur ein Elektron im äußersten Ringe haben: H, Li, Na, K, Cu, Rb, Ag, Cs, Au, d. h. die Elemente der ersten Vertikalsspalte des periodischen Systems, denen ja nach Benedicks die größten C-Werte zukommen. Die Leitfähigkeiten nehmen ab in dem Maße, wie die Elektronenzahlen auf den äußersten Ringen zunehmen. Der Grund hierfür ist nach Vegard einfach. Je größer die Zahl der äußeren Elektronen ist, eine um so größere Arbeit ist erforderlich, um die Elektronen des äußersten Ringes zu entfernen, um so geringer ist auch das Vermögen, Elektronen abzuspalten.

[1]) L. Vegard, Verh. d. D. Phys. Ges. 19, 344, 1917.

Digitized by Google

Wie man sieht, steht diese Theorie der Elektronenaffinität der Elemente als Funktion der Anordnung im periodischen System in engstem Zusammenhang mit den Folgerungen der Benedicksschen Anschauungen. Dieser Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Atomstruktur ist, wenn er auch noch keineswegs als völlig gesichert anzusehen ist, deshalb so wichtig, weil er einen ersten Schritt darstellt zur Deutung und zum Verständnis der metallischen Elektrizitätsleitung aus den einfachsten Prinzipien heraus, die letzten Endes sämtliche physikalischen Eigenschaften eines Körpers bestimmen müssen. Wenn sich auch die elektrischen Erscheinungen letzten Endes im interatomaren Raum abspielen mögen, bedingt und geregelt werden sie durch die Natur der Körperatome[1]).

Ein Mangel der Benedicksschen Darstellung, auf den Grüneisen[2]) hinweist, ist der, daß Benedicks bei seinen Darlegungen keine Rücksicht auf die Temperatur nimmt, von der K und damit K_{at} doch weitgehend abhängig ist. Grüneisen zeigt nun, daß die von Benedicks aufgestellte Regel richtiger in folgender Form ausgesprochen wird:

„Die atomare Leitfähigkeit bei korrespondierenden Temperaturen ist im wesentlichen eine periodische Funktion des Atomgewichts, derart, daß sie von maximalen Werten in der 1. Gruppe des periodischen Systems zu minimalen Werten in der 0. bzw. 8. Gruppe abfällt."

Als korrespondierende Temperaturen bezeichnet Grüneisen solche Temperaturen, die zur charakteristischen Temperatur (der Größe $\Theta = \frac{h\nu_m}{k}$ aus der Debyeschen Theorie der Atomwärmen) in einem konstanten Verhältnis stehen.

Aus den Messungen der elektrischen Leitfähigkeiten bei tiefen Temperaturen (vgl. auch S. 22) hatte nämlich Grüneisen die empirische Beziehung abgeleitet, daß bei einatomigen reinen Metallen im Gebiete tiefer Temperaturen das Verhältnis von

---

[1]) Von Interesse scheint in diesem Zusammenhange auch die Feststellung von W. Jaeger und H. v. Steinwehr (Zeitschr. f. Phys. 7, 111, 1921), daß Quecksilberisotope kein merklich verschiedenes elektrisches Leitvermögen zeigen, was darauf hinweist, daß nur die äußeren Elektronen des Bohrschen Modells für die Leitung in Frage kommen.

[2]) Grüneisen, Verh. d. D. Phys. Ges. 20, 53, 1918.

Digitized by Google

Widerstand zur absoluten Temperatur nahezu proportional der Atomwärme wächst, also

$$\sigma \sim C_p T$$

ist.

Weiterhin zeigte sich, daß diese Beziehung nur ein Sonderfall eines allgemeinen Gesetzes ist, wonach der spezifische Widerstand bei tiefen Temperaturen proportional einer universalen Funktion von $\frac{T}{\Theta}$ ist:

$$\sigma \sim T.F\left(\frac{T}{\Theta}\right)\frac{C_p}{C_v},$$

wo F die Form der Debyeschen Atomwärmefunktion haben soll[1]).

Diese empirische Beziehung erweist sich in einem großen Gebiet tiefer Temperaturen für viele Metalle gut erfüllt. Doch genügt der Faktor $\frac{C_p}{C_v}$ (bei tiefen Temperaturen wird $C_p = C_v$) nicht, um auch bei höheren Temperaturen das Wachsen des Widerstandes mit der Temperatur bei allen Metallen richtig wiederzugeben. Jedenfalls ist bei höheren Temperaturen σ nicht mehr einer Funktion von $\frac{T}{\Theta}$ proportional[2]).

Den obigen Ausdruck für σ

$$\sigma \sim T.F\left(\frac{T}{\Theta}\right)\frac{C_p}{C_v}$$

schreibt Grüneisen nun unter Fortlassung von $\frac{C_p}{C_v}$ als Gleichung

$$\sigma = \text{const}\,\frac{T}{\Theta}F\left(\frac{T}{\Theta}\right)$$

bzw., um das atomare Leitvermögen zu erhalten,

$$\sigma = \frac{v}{C'}\frac{T}{\Theta}F\left(\frac{T}{\Theta}\right),$$

wo v das Atomvolumen, C' eine Konstante bedeuten.

---

[1]) Debye, Ann. d. Phys. 39, 789, 1912.

[2]) Ein Versuch Grüneisens (Phys. Zeitschr. 19, 382, 1918), den Faktor $\frac{C_p}{C_v}$ durch eine quadratische Funktion $(1 + \alpha T + \beta T^2)$ zu ersetzen, erreicht noch nicht das gewünschte Ziel. Vor allem steht noch eine theoretische Begründung der aufgestellten, rein empirischen Beziehungen aus.

Digitized by Google

Es wird schließlich

$$K_{at} = \frac{C'\Theta}{TF\left(\frac{T}{\Theta}\right)},$$

so daß die Größen C' sich, bezogen auf „korrespondierende Temperaturen", wie die atomaren Leitfähigkeiten verhalten.

Zwischen der Größe C' und der Benedicksschen Konstante C besteht nun folgender Zusammenhang. Berechnet man die atomaren Leitfähigkeiten verschiedener Metalle bei der gleichen Temperatur, die so hoch liegen soll, daß die Debyesche Funktion ihrem Grenzwert nahe ist, so wird $T\left[F\left(\frac{T}{\Theta}\right)\right]$ für die einzelnen Metalle ungefähr gleich und die K_{at} werden proportional $C'\Theta$ oder $C'\nu$ und es gilt die Beziehung

$$C' \sim \frac{K_{at}}{\nu}.$$

$\frac{K_{at}}{\nu}$ ist aber die Benedickssche Konstante C.

Zu bemerken ist noch, daß die Werte für Θ, die Grüneisen rückwärts aus den bekannten Widerständen berechnet, zum Teil nur schlecht mit den aus der Theorie von Debye sich ergebenden Θ-Werten übereinstimmen. Überhaupt ist die Form dieses empirisch konstruierten Zusammenhanges zwischen Leitfähigkeit und Atomwärme nach Grüneisen selbst nur als ein Provisorium zu betrachten, dessen Wert aber darin besteht, daß es tiefere Zusammenhänge zwischen elektrischer Leitung und mechanischen, inneren Eigenschaften der Stoffe, die sich in den Eigenfrequenzen der Atome ausdrücken, ahnen läßt.

Die versuchsweise Darstellung der atomaren Leitfähigkeiten bei korrespondierenden Temperaturen bei Grüneisen für eine Temperatur $T = \frac{1}{2}\Theta$ ergibt die gleichen Gesetzmäßigkeiten mit Bezug auf das periodische System, wie bei Benedicks die Darstellung der „Leitungskapazität" C. Eine Verbesserung liegt bei Grüneisen entschieden in der Unabhängigmachung von Fehlern, die durch die Änderungen von K mit der Temperatur entstehen.

Digitized by Google

2. Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Temperatur und Druck.

Ein weiteres Vordringen in der gestellten Aufgabe gestattet uns eine nähere Betrachtung der Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes bzw. der Leitfähigkeit eines Metalles von den äußeren Bedingungen an Temperatur, Druck usw. Es sei nochmals bemerkt, daß wir vorläufig nur reine Metalle und eventuell metallisch leitende Elemente in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen.

Bei oberflächlicher Beobachtung, und solange man sich in nicht zu weiten Temperaturintervallen bewegt, ist der Zusammenhang zwischen Widerstand und Temperatur sehr einfach. Der Widerstand eines Leiters bei einer Temperatur t ist eine lineare Funktion der Temperatur

$$w_t = w_0 \, (1 + \alpha t),$$

wo w_0 den Widerstand bei 0^0 und α die Widerstandszunahme pro Grad bezogen auf 1 Ohm bei 0^0, d. h. den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes bedeutet. α selbst ist eine Größe, die bei reinen Metallen im Durchschnitt dem Ausdehnungskoeffizienten eines idealen Gases $^1/_{273}$ nahe kommt und durchweg positiv ist. Bedeutend größer ist α bei den Metallen Fe und Ni, nähert sich aber den Werten für die anderen Metalle in dem Maße, wie bei steigender Temperatur die Magnetisierbarkeit abnimmt. Über Co, das bisher nicht völlig rein beobachtet wurde, ist noch nichts Bestimmtes zu sagen. Nun ist aber der Temperaturkoeffizient selbst bei mittleren Temperaturen nie ganz konstant, sondern selbst wieder eine Temperaturfunktion. Zu einer genaueren Darstellung des Verlaufes des Widerstandes mit der Temperatur kommt man aber fast stets mit einer quadratischen Formel

$$w_t = w_0 \, (1 + \alpha t + \beta t^2)$$

aus.

β ist bei den meisten Metallen positiv, ausgenommen sind besonders Platin, Palladium und Tantal, bei denen also bei steigender Temperatur der Widerstand verzögert anwächst. Dagegen ist bei den auch zur Platingruppe gehörenden Metallen Rhodium und Iridum β positiv. Über Osmium und Ruthenium sind wegen mangelnder Reinheit des bisher untersuchten Materials noch keine bestimmten Angaben zu machen.

Digitized by Google

Überhaupt ist der Widerstandskoeffizient der Metalle sehr von der Reinheit des Metalles abhängig und durchweg um so größer, je reiner das Material ist. Merkwürdig unempfindlich gegen nicht zu große Verunreinigungen sind Blei und Zinn, wohl deshalb, weil diese Metalle nicht zur Mischkristallbildung, die stets eine bedeutende Änderung des Widerstandes bedingt, geneigt sind (vgl. S. 54). Insbesondere ist auch der Widerstandskoeffizient der Legierungen durchweg kleiner als der ihrer reinen Komponenten. Für Metalle, die in der Meßpraxis am meisten benutzt werden, so besonders Quecksilber und Platin, hat man sehr genaue empirische Formeln aufgestellt, die innerhalb weiter Temperaturgrenzen den Widerstand zu berechnen gestatten. Besonders wichtig ist die Kenntnis einer solchen Formel für Platin, das im Platinwiderstandsthermometer zur genauen Temperaturmessung benutzt wird. Bis -40^0 abwärts wird der Widerstand recht genau durch eine quadratische Formel wiedergegeben, von da ab aber genügt eine solche für genaue Messungen nicht mehr, so daß z. B. bei -190^0 sich eine um 2^0 zu niedrige Temperatur ergeben würde [1]).

Tabelle 3 enthält eine Zusammenstellung von mittleren Widerstandskoeffizienten einer großen Anzahl reiner Metalle bei verschiedenen Temperaturen nach Messungen von Holborn [2]). Der mittlere Widerstandskoeffizient bei $t = -135^0$ ist berechnet aus Widerstandsmessungen bei -192^0 und -78^0, der bei $+50^0$ aus solchen bei 0^0 und 100^0 usw. Die Zahlen sind als Auszug entnommen der Tabelle 4 in der genannten Arbeit von Holborn.

Die Sonderstellung der Metalle Fe und Ni einerseits, Pt, Pd und Ta andererseits geht aus diesen Zahlen deutlich hervor.

Es war bereits darauf aufmerksam gemacht, daß der Temperaturkoeffizient des Widerstandes der reinen Metalle im Durchschnitt dem Werte des Ausdehnungskoeffizienten der idealen Gase recht nahe kommt. Dieses zuerst von Clausius ausgesprochene Gesetz, das also besagt, daß der Widerstand proportional der absoluten Temperatur wächst, steht in Übereinstimmung mit

[1]) Vgl. F. Henning, Die Grundlagen, Methoden und Ergebnisse der Temperaturmessung (Braunschweig 1915), S. 90 f.

[2]) Holborn, Ann. d. Phys. 59, 145, 1919.

Digitized by Google

Tabelle 3. Mittlerer Temperaturkoeffizient $\bar{\alpha}$.
$w_t = w_{t_0}(1 + \bar{\alpha} t)$.

	-135^0	$+50^0$	$+250^0$	$+450^0$	Kritische Temperatur der Magnetisierung
Fe	0,004 247	0,006 572	0,010 228	0,014 065	$> 700^0$
Ni[1])	3 257	5 210	8 626	4 410	$> 400^0$
W	4 350	4 645	5 355	5 468	—
Al	4 302	4 255	—	—	—
Bi	3 126	4 456	—	—	—
Rh	4 367	4 428	4 800	5 278	—
Mo	4 154	4 350	4 641	—	—
Cu	4 473	4 313	4 421	4 657	—
Cd	3 856	4 236	—	—	—
Pb	3 749	4 222	5 022	—	—
Zn	4 091	4 126	4 849	—	—
Ag	4 185	4 098	4 344	—	—
Au	4 020	3 982	4 283	4 651	—
Ir	4 110	3 924	4 034	4 393	—
Pt	4 211	3 920	3 688	3 456	—
Pd	4 322	3 726	3 273	2 851	—
Ta	3 796	3 468	—	—	—

der Formel, die aus der gaskinetischen Elektronentheorie für die elektrische Leitfähigkeit sich ergibt:

$$K = \frac{n e^2 l v}{4 \alpha T}.$$

K wird in der Tat umgekehrt proportional der absoluten Temperatur, bzw. σ direkt proportional, falls das Produkt nlv als konstant angesehen wird. v ist aber nach den Voraussetzungen der Theorie proportional $\sqrt{T}$, ebenso aus später (vgl. S. 75) zu erörternden Gründen n. Daraus folgt, daß l als umgekehrt proportional der absoluten Temperatur anzusehen ist. Nähert sich nun T beliebig dem Werte 0, so müßte sich K dem Werte unendlich nähern. Andererseits aber ist es für die anschauliche Vorstellung auf dem Boden der gaskinetischen Elektronentheorie schwer (wenigstens ohne Zuhilfenahme besonderer Hypothesen), einzusehen, wie die Elektronen, deren Energie und somit deren

[1]) In einer neueren Arbeit (Zeitschr. f. Phys. 8, 58, 1921) findet Holborn für sehr reines Ni als Wert von $\alpha_{0,100}$ 0,00673, für Co 0,00658.

Digitized by Google

Beweglichkeit bei Annäherung an die Temperatur des absoluten Nullpunktes wegen der Voraussetzung $v \backsim \sqrt{T}$, verschwinden soll, in diesem Zustande des „Festgefrorenseins" noch einen Elektrizitätstransport vermitteln sollen. Man könnte also hiernach versucht sein, wie es tatsächlich geschehen ist, bei $T = 0$ ein Verschwinden der Leitfähigkeit zu erwarten. Wie stellt sich nun die experimentelle Erfahrung zu diesem Zwiespalt?

Mit Hilfe siedenden Wasserstoffs hatte man bereits Temperaturen von etwa -260^0 erzeugt und gefunden[1]), daß bei diesen tiefen Temperaturen der elektrische Widerstand im allgemeinen sehr klein wurde, und gleichzeitig auch der Temperaturkoeffizient stark abnahm. Manche Forscher zogen hieraus den Schluß, daß der Widerstand bei sehr tiefen Temperaturen ein Minimum haben müsse, dann aber in großer Nähe von $T = 0$ plötzlich zu unendlich großen Werten ansteige. Da glückte 1908 Kamerlingh Onnes in Leiden die Verflüssigung des Heliums und damit die Erreichung von Temperaturen bis etwa $-271{,}5^0$ (Siedepunkt des Heliums bei 3 mm Hg Druck). Sehr bald machte man sich daran, mit Hilfe dieses Fortschrittes in der Erreichung tiefer Temperaturen die Untersuchung elektrischer Metallwiderstände bis zu diesen tiefen Temperaturen herab auszudehnen. Das Ergebnis dieser fast sämtlich von Kamerlingh Onnes und seinen Mitarbeitern ausgeführten, aber noch keineswegs abgeschlossenen Untersuchungen[2]) war äußerst überraschend. Der elektrische Widerstand der Metalle zeigte keineswegs ein Minimum, sondern wurde mit sinkender Temperatur immer kleiner und kleiner und sank bei einigen Metallen bis zu unmeßbar kleinen Werten ab. So wurde z. B., wenn mit W_T und W_0 der Widerstand eines Quecksilberfadens bei einer sehr tiefen Temperatur T bzw. 0^0 bezeichnet wird, $\frac{W_T}{W_0} < 2 \times 10^{-10}$ gefunden. Kamerlingh Onnes gelang es als erstem, einen Bleiwiderstand in einen so gut leitenden Zustand zu versetzen, daß in demselben ein einmal (durch Induktion) erregter Strom ohne weitere Energiezufuhr von außen tagelang weiterfloß, solange nur die tiefe Temperatur erhalten blieb. Nach vier Tagen erst

[1]) Z. B. W. Meissner, Verh. d. D. Phys. Ges. 16, 262, 1914.

[2]) Eine Zusammenstellung der diesbezüglichen Literatur findet man bei Crommelin, Phys. Zeitschr. 21, 331, 1920.

Digitized by Google

war die Stromstärke auf die Hälfte ihres Anfangswertes abgesunken. Kamerlingh Onnes nannte diesen Zustand eines Metalles seinen überleitenden oder supraleitenden Zustand. Allerdings zeigte die nähere Untersuchung, daß nicht alle Metalle, auch durch weitgehendste Abkühlung nicht, in diesen supraleitenden Zustand versetzt werden konnten. Bei manchen, wie Au, Fe, Cd, Cu, Pt, nahm der Widerstand nur bis zu einem sehr kleinen Werte ab und blieb dann so gut wie völlig konstant.

Aber auch bei den Metallen, die supraleitend wurden, war der Abfall des Widerstandes nicht kontinuierlich bis zu unendlich kleinen Werten verfolgbar. Vielmehr zeigte sich bei diesen Metallen, Blei, Quecksilber, Zinn und Thallium, bei einer gewissen Temperatur, bis zu der der Widerstand kontinuierlich abnahm, ein plötzliches Springen des Widerstandes auf einen unmeßbar kleinen Wert. Dieser „Sprungpunkt" liegt für Quecksilber bei 4,2° K, für Zinn bei 3,78° K, für Thallium bei 2,3° K und für Blei bei etwa 6° K [1]).

Den bei Gold, Platin usw. beobachteten konstanten Restwiderstand deutet Kamerlingh Onnes so, daß diese Metalle immer geringe Spuren fremder Beimengungen enthalten. Der Restwiderstand käme demnach allein auf Rechnung dieser Verunreinigungen, während das eigentliche reine Metall widerstandslos wird. Der Begriff des konstanten, temperaturunabhängigen Zusatzwiderstandes ist gewissen Beobachtungen an Legierungen entnommen (vgl. S. 54).

Eine gewisse Bestätigung fand diese Annahme durch die Beobachtung, daß bei Gold mit steigender Menge einer absichtlich zugefügten Verunreinigung der Restwiderstand stieg.

Alle diese äußerst interessanten Ergebnisse legen zwei Fragen nahe:

1. Wird der Widerstand eines supraleitenden Metalles nun wirklich völlig gleich Null oder nur äußerst klein? Mit der Beantwortung dieser Frage hängt aufs engste zusammen die, ob in einem supraleitenden Metall eine Entwicklung Joulescher Wärme stattfindet.
2. Die zweite Frage ist die, ob das Ohmsche Gesetz bei diesen tiefen Temperaturen noch gilt, bzw. bis zu welcher Grenze.

[1]) Die Temperaturen sind in der absoluten, Kelvinschen Skala angegeben.

Digitized by Google

Die bisherigen, noch keineswegs als abgeschlossen geltenden Versuche haben ergeben, daß höchstwahrscheinlich auch im supraleitenden Zustande der Widerstand der Metalle größer als Null bleibt. Ob dieser, nach Kamerlingh Onnes „mikroresiduelle" Widerstand auf Spuren von Verunreinigungen zurückzuführen ist oder auf „Fehler" im regelmäßigen Gittergefüge des Metalls, ob schließlich auch bei absolut reinen Metallen, wie wir sie wohl niemals werden herstellen können, ein Rest von Widerstand zurückbleibt, läßt sich nicht entscheiden. Für unsere Meßpraxis ist diese ganze Frage auch ziemlich belanglos, da bei supraleitenden Metallen der mikroresiduelle Widerstand jedenfalls für unsere Instrumente nicht mehr meßbar wird. Viel wichtiger als die Beantwortung dieser Grenzfrage ist die Beobachtung, die man bei Prüfung dieser Fragen machte, daß man nämlich einen supraleitenden Metalldraht zwar mit sehr großen Stromdichten — z. B. bis 1200 Amp./mm² bei Hg, 560 Amp./mm² bei Sn — belasten kann, ohne daß an seinen Enden eine meßbare Potentialdifferenz, und ohne daß eine Wärmeentwicklung und damit Aufhebung des supraleitenden Zustandes eintrat. Für jedes supraleitende Metall aber ist ein bestimmter Schwellenwert des Stromes vorhanden, bei dessen Überschreiten ein sofortiges Verschwinden der Supraleitung und damit eine Wärmeentwicklung sich zeigt.

Dieselbe Wirkung, wie sie ein durch einen Supraleiter geschickter Strom bestimmter Stärke in bezug auf die Zerstörung der Supraleitung hat, übt auch nach Untersuchungen von Kamerlingh Onnes ein Magnetfeld aus. Auch für die Stärke des magnetischen Feldes existiert ein Schwellenwert, dessen Überschreitung sofortige Aufhebung des überleitenden Zustandes zur Folge hat. Dieser Schwellenwert betrug z. B. bei Blei 600 Gauß. Zwischen kritischer Stromstärke und kritischem magnetischen Feld soll nach F. B. Silsbee[1]) der Zusammenhang bestehen, daß der Schwellenwert des Stromes gleich demjenigen Strom ist, der ein dem kritischen magnetischen Feld gleiches magnetisches Feld hervorruft.

Die zweite der oben aufgeworfenen Fragen nach der Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes ist nach den vorliegenden Unter-

[1]) F. B. Silsbee, Journ. Washington Acad. 6, 597—602, 1916.

Digitized by Google

suchungen von Kamerlingh Onnes dahin zu beantworten, daß oberhalb des Sprungpunktes das Ohmsche Gesetz gilt.

Wenn wir nun an den Ausgangspunkt unserer letzten Ausführungen zurückdenken, an den Zwiespalt, zu dem die Überlegungen der gaskinetischen Elektronentheorie führten, und nun, mit den theoretischen Folgerungen die soeben geschilderten experimentellen Tatsachen vergleichen, so kann man nicht umhin, an den Grundlagen der gaskinetischen Elektronentheorie zu zweifeln. Wenn auch diese Theorie die Erscheinungen der elektrischen Leitung bei höheren Temperaturen wiederzugeben vermag, die Supraleitung und noch weniger den Sprungpunkt kann sie nicht deuten.

Neuere Theorien der elektrischen Leitung.

Die Entdeckung der Supraleitung und der damit verbundenen Erscheinungen ist eine der stärksten Antriebe für die theoretische Forschung gewesen, die Bahnen der gaskinetischen Elektronentheorie zu verlassen und zum Teil auf ganz neuen Wegen, zum Teil aber auch durch Revision der Grundlagen der kinetischen Theorie, zu einer Deutung der Elektrizitätsleitung in Metallen zu kommen, die den Erfahrungen besser gerecht wird als die klassische kinetische Theorie. Ehe wir uns daher einer weiteren Betrachtung des experimentellen Materials zuwenden, mag hier zunächst eine kurze Übersicht über diese Theorien folgen, soweit sie etwas wesentlich Neues bringen und soweit von ihnen zu erwarten ist, daß ihr weiterer Ausbau sich lohnt[1]).

Zuerst zu nennen wäre die Bipoltheorie der elektrischen Leitung von J. J. Thomson[2]). Thomson nimmt an, daß die Atome aller Stoffe, also auch die der Nichtleiter, elektrische Bipole enthalten, etwa in der Art kleiner Elementarmagnete. Die Achsen dieser Bipole sind für gewöhnlich, eine Folge der Wärmebewegung, ungerichtet. Erst bei Einwirkung eines äußeren Feldes tritt eine mehr oder minder vollständige Richtung der Bipole ein. Die Eigentümlichkeit der metallischen Leiter ist

[1]) Ein zusammenfassender Bericht über elektrische und thermische Leitung in Metallen, besonders auch Literaturangaben, findet sich bei W. Meissner, Jahrb. d. Rad. 17, 229, 1921.

[2]) J. J. Thomson, Korpuskulartheorie der Materie und Phil. Mag. 30, I, 192, 1915.

Digitized by Google

dadurch bedingt, daß die Elektronen, die nicht notwendig die den Bipol bildenden zu sein brauchen, beim Zusammendrängen der Atome sehr leicht durch benachbarte polarisierte Atome aus den Atomen herausgerissen werden. Die Elektronen passieren also unter der Wirkung des Feldes die Bipolketten, indem sie von Bipol zu Bipol hinüberwandern. Je tiefer nun die Temperatur, je geringer also die Wärmebewegung der Bipole wird, je leichter und vollständiger also die Bildung von Bipolketten erfolgt, um so größer wird die transportierte Elektronenmenge. Der Widerstand des Leiters erscheint bei tiefer Temperatur also verkleinert. Bei einer für jedes Metall charakteristischen Temperatur sind die Bipolketten völlig geschlossen, das Metall ist supraleitend geworden. Umgekehrt kann man sich vorstellen, daß vom Zustande der Supraleitung ausgehend bei steigender Temperatur die Bipolkette eine Zeitlang hält und dann plötzlich reißt. Hierin liegt die Erklärung des Sprungpunktes.

Das Charakteristische der Thomsonschen Theorie ist es, daß sie im Gegensatz zur gaskinetischen Theorie nur periodisch freie Elektronen annimmt und einen Teil der elektrischen Leitung in das Atom selbst legt.

Qualitativ wird durch die Thomsonsche Theorie das Verhalten der Metalle bei sehr tiefen Temperaturen richtig wiedergegeben. Sehr interessant für die Beurteilung des Wertes der Theorie ist Thomsons Ableitung der Bedingung dafür, ob ein Metall Supraleitung zeigt oder nicht. Thomson berechnete nämlich aus seiner Theorie, daß der Temperaturkoeffizient des Widerstandes eines Metalles, das Supraleitung zeigt, bei nicht sehr tiefen Temperaturen größer als $^1/_{273}$, und umgekehrt, daß der Temperaturkoeffizient bei sehr tiefen Temperaturen für Metalle ohne Supraleitung verschwindend klein sein muß. Soweit die bisherigen Beobachtungen gehen, sind diese beiden Bedingungen richtig.

So gut und anschaulich diese Thomsonsche Theorie auch die Erscheinungen bei den tiefsten Temperaturen wiedergibt, so erheben sich bei näherer Betrachtung doch ernste Schwierigkeiten gegen dieselbe. Man muß beachten, daß die Theorie nicht allein für die Erklärung der Supraleitung usw. ausreichen soll, sondern ihrer ganzen Anlage nach auch von dem elektrischen Verhalten der Metalle bei höheren Temperaturen Rechenschaft geben muß.

Digitized by Google

Wenn auch das Ohmsche Gesetz sich richtig ergibt, und auch die Folgerung aus der Theorie, daß der Widerstand eine lineare Funktion der Temperatur ist, bei reinen Metallen bis zu einem gewissen Grade erfüllt ist, so ist doch z. B. die Entwicklung der Jouleschen Wärme mit Hilfe der Theorie kaum einwandfrei zu erklären. Ferner hat Borelius[1]) berechnet, daß nach Thomsons Formel für die Leitfähigkeit:

$$K = \frac{4}{9} \frac{e^2 n p r d}{\alpha T},$$

wo p die Anzahl der von einem Bipol pro Sekunde ausgeschleuderten Elektronen, r der Atomradius, d den Abstand der Ladungen im Bipol bedeuten, jedes Atom bei einer Schwingung 200 mal ein Elektron aussenden müßte. Und jedes Elektron soll dabei nach Thomson (um das Wiedemann-Franzsche Gesetz ableiten zu können) mit dem emittierenden Atom im Temperaturgleichgewicht stehen. Hier liegt für die Vorstellung eine wohl nicht zu beseitigende Schwierigkeit.

Schließlich sei noch ein Einwand gegen die Thomsonsche Theorie erwähnt, auf den verschiedene Forscher aufmerksam gemacht haben. Beim Schmelzen eines Metalles müßte nach Thomsons Anschauungen eine Vergrößerung des Leitvermögens eintreten, da doch wohl im flüssigen Metall der Widerstand der Atome gegen die Richtkraft des Feldes verringert sein muß. Tatsächlich aber zeigen die Metalle durchweg im Augenblick des Schmelzens eine starke Widerstandsvergrößerung (vgl. S. 39).

Im Anschluß an die Thomsonsche Bipoltheorie sei die schon oben (S. 13) skizzierte Leitungstheorie von Benedicks[2]) erwähnt. Es besteht eine gewisse Ähnlichkeit zwischen den beiden Theorien gerade in bezug auf die Deutung der Supraleitung. Benedicks sucht dieselbe dadurch zu erklären, daß er bei sinkender Temperatur im Metall eine stets zunehmende Bildung von Atomhaufen (Agglomeration) annimmt. Da nun das Elektron im Innern der Atome völlig ohne Hinderung beweglich sein soll, muß ein Verschwinden des Widerstandes im Augenblicke der vollendeten Agglomeration eintreten.

---

[1]) Borelius, Ann. d. Phys. (4) 57, 281, 1918.
[2]) Benedicks, l. c.

Digitized by Google

Aber auch gegen diese an sich recht verlockende Darstellung oder richtiger gegen die zugrunde liegende Vorstellung der Agglomeration der Atome lassen sich Einwände erheben. Nach der Agglomerationshypothese wäre eine starke Abnahme der Kompressibilität eines Körpers mit abnehmender Temperatur zu erwarten. In Wirklichkeit ist aber die Kompressibilität ziemlich unabhängig von der Temperatur und wird keineswegs bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt verschwindend klein.

Nachdem wir im vorstehenden Ansichten über das Wesen der elektrischen Leitung gestreift haben, die sich verhältnismäßig stark an die Anschauung wenden, soll im folgenden eine Reihe von Theorien besprochen werden, die auf mehr akstrakteren Vorstellungen beruhen. Es ist dies die Gruppe von Theorien der elektrischen Leitung, die mit Hilfe der Quantentheorie die der alten Elektronentheorie entgegenstehenden Schwierigkeiten zu beheben suchen.

Die Quantentheorie geht bekanntlich von der Annahme aus, daß in allen Stoffen schwingungsfähige Oszillatoren, Atome, Ionen, Elektronen vorhanden sind, die ihnen irgendwie zufließende Energiemengen nur in bestimmten kleinsten Quanten wieder weitergeben können. Diese Quanten sollen der Eigenschwingungszahl ν des betreffenden Oszillators proportional, also gleich $h\nu$ sein, wo h eine universelle Konstante, das Plancksche Wirkungsquantum $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ erg/Grad sein soll. Nach der Ansicht der Quantentheorie erhält ein Oszillator nur dann den vollen aus dem Gleichverteilungsgesetz folgenden Energiebetrag pro Freiheitsgrad $\frac{k}{2}T$, wenn seine Schwingungszahl verschwindend klein wird. Je größer ν ist, je fester also die elastische Bindung, um so geringer die Energieaufnahme.

Die Anwendungen der Quantentheorie auf das Problem der elektrischen Leitung in Metallen gehen davon aus, daß sie die Energie eines Elektrons nicht entsprechend den Forderungen der kinetischen Gastheorie gleich $\frac{3}{2}kT$ setzen, sondern gleich der eines Planckschen Resonators

$$E = \frac{1}{2} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Digitized by Google

Die ersten derartigen Versuche, mit der Grundforderung der älteren Theorie zu brechen, stammen von Koenigsberger[1]), Herzfeld[2]) und Nernst[3]). Der innere Grund, der zur Einführung quantentheoretischer Vorstellungen in die Elektronentheorie der Metalle geführt hat, ist die Beobachtung, daß zwischen dem Verlauf des Widerstandes eines Metalles bzw. seinem Temperaturkoeffizienten und dem Verlauf der Atomwärme eine enge Parallelität besteht, so daß die Metalle, die bis zu tiefen Temperaturen herab dem Dulong-Petitschen Gesetz gehorchen wie Pb ($\beta\nu = 95$), auch erst spät einen schnellen Abfall des Temperaturkoeffizienten zeigen. Da aber der vom Dulong-Petitschen Gesetz bei tiefen Temperaturen so völlig abweichende Gang der Atomwärme gerade durch Zuziehung der Quantentheorie erst geklärt worden ist, so war der Gedanke, auch auf dem Gebiete der Elektronentheorie diese so fruchtbaren Vorstellungen zu verwerten, gegeben. Als zunächst ganz vage Folgerung dieser Betrachtungen ist also der Satz aufzustellen: Das elektrische Verhalten der Metalle muß im Sinne der Quantentheorie wenigstens bei tiefen Temperaturen wesentlich durch die Eigenfrequenz des betreffenden Stoffes bzw. durch seine charakteristische Temperatur $\beta\nu = \Theta$ bestimmt sein. Schon ein Blick auf die Tabelle der Widerstandskoeffizienten nach den Messungen von Holborn (S. 21) zeigt, daß die Koeffizienten bei -135^0 fast genau in der Reihenfolge der $\beta\nu$-Werte aufeinanderfolgen.

	α bei -135^0	$\beta\nu$		α bei -135^0	$\beta\nu$
Pb	0,003 749	95	Pt	0,004 211	215
Cd	3 856	136	Cu	4 496	375
Au	4 020	184	Ni[4])	3 257	406
Zn	4 091	185	Fe	4 247	413
Ag	4 185	215			

Nernst versuchte entsprechend seiner Beobachtung der Parallelität von Widerstand und Energieinhalt eines Körpers

[1]) J. Koenigsberger, Verh. d. D. Phys. Ges. 13, 934, 1911.

[2]) K. F. Herzfeld, Wien. Ber. 122, IIa, 1912 und Ann. d. Phys. (4) 41, 27, 1913.

[3]) Nernst, Berl. Ber. 1911, S. 306.

[4]) Vgl. S. 21, Anm. Für reines Ni wird neuerdings nach Holborn für α_{-185} ein beträchtlich größerer, also in obige Tabelle besser passender Wert zu setzen sein.

Digitized by Google

den Widerstand eines Metalles einfach durch die Plancksche Strahlungsformel unter Beifügung einer additiven Konstante, die der Beeinflussung des Widerstandes durch Verunreinigungen Rechnung tragen soll, darzustellen:

$$W = \frac{A}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} + B.$$

Wieweit diese als halb empirisch anzusehende Formel der Wirklichkeit nahe kommt, geht z. B. aus folgender Tabelle (nach Nernst) hervor.

Für Blei wird $W = \frac{0{,}1626}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} + 0{,}000\,70.$

T	$W_{beob.}$	$W_{ber.}$
14,39	0,013 11	0,013 15
18,02	0,023 14	0,023 12
20,31	0,030 32	0,030 30
56,48	0,171 29	0,170 3
68,57	0,217 42	0,220 4
273,09	1,000 00	1,196

Bei höheren Temperaturen wird die Formel nicht mehr verwendbar.

Im Anschluß an die Nernstschen Untersuchungen zeigen Messungen von Schimank[1]), daß die Widerstandskurven reiner Metalle zwischen $T = 20$ bis $T = 80$ sich in der Reihenfolge der aus der Bestimmung der spezifischen Wärme ermittelten $\beta\nu$-Werte ordnen.

In etwas anderer Form werden diese Resultate der Nernstschen und Schimankschen Beobachtungen von Grüneisen dargestellt[2]) (vgl. S. 16). Grüneisen fand, wie schon oben gesagt, daß bei tiefen Temperaturen der Widerstand reiner, einatomiger Metalle proportional einer universellen Funktion von $\frac{T}{\Theta}$ verläuft. Z. B. ergibt nach Grüneisens Berechnung das Ver-

[1]) Schimank, Ann. d. Phys. (4) 45, 706, 1914.
[2]) Grüneisen, l. c.

Digitized by Google

hältnis r der Widerstände von Blei bei der absoluten Temperatur T und 91,7 abs. folgendes Bild im Vergleich zu den gemessenen Werten:

T	$r_{ber.}$	$r_{beob.}$
14,4	0,040	0,043
18,0	0,075	0,076
20,3	0,101	0,100
56,5	0,565	0,565
68,6	0,717	0,717
78,0	0,832	0,834
89,5	0,973	0,972
91,7	1,000	1,000

Eine Prüfung der Grüneisenschen Beziehung an experimentellem Material an Cu und Pb ist ferner von W. Meissner[1]) vorgenommen worden.

Herzfeld[2]) zeigte, daß sich für nicht zu hohe Temperaturen das Verhältnis $\frac{\lambda}{kT}$ als Funktion der durch den Ausdruck

$$E = \frac{1}{2} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

gegebenen Elektronenenergie bei geeignet gewähltem ν mit großer Annäherung an die Beobachtung darstellen läßt.

Die hier angeführten Beispiele von zum größten Teil empirisch gefundenen Beziehungen zwischen elektrischen Eigenschaften eines Metalles und den ν- bzw. $\beta\nu$-Werten desselben mögen zur Rechtfertigung der Einführung quantentheoretischer Anschauungen in die Elektronentheorie der Metalle genügen. Ehe wir uns nun zur Besprechung einiger auf dieser Basis durchgeführten theoretischen Behandlungen elektronentheoretischer Fragen zuwenden, seien noch zwei auf ähnlichem Wege wie bei Nernst gefundene Ausdrücke für den elektrischen Widerstand angeführt. Kamerlingh Onnes[3]) setzt den Widerstand proportional dem Ausdruck:

$$\sqrt{\frac{Th\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}}.$$

[1]) W. Meissner, Ann. d. Phys. (4) **47**, 1001, 1915.
[2]) Herzfeld, Ann. d. Phys. (4) **41**, 27, 1913.
[3]) Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. 1911, S. 119.

Digitized by Google

F. A. Lindemann[1]) leitete im Anschluß an Nernst eine Formel ab:

$$W = \frac{A^2}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{2AB}{\sqrt{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}} + B^2,$$

die im Bereich niedriger Temperaturen die Form annimmt

$$W = \frac{A^2}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{2AB}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + B^2$$

und für hohe Temperatur zu

$$W = \frac{A^2}{\frac{h\nu}{k}} T + B^2$$

wird.

Eine der am vollständigsten mit Hilfe quantentheoretischer Gedankengänge ausgearbeiteten Theorien der elektrischen Leitung und der damit zusammenhängenden Erscheinungen ist die Theorie der Elektronen in Metalle von W. Wien[2]). Diese Theorie ist deshalb besonders bemerkenswert, weil sie nicht nur für ein bestimmtes Temperaturgebiet Gültigkeit beansprucht, wie die meisten der bisher erwähnten Theorien.

Wien geht davon aus, daß die Elektronen sich, wie aus den mehrfach erwähnten Gründen folgt, nicht wie freie Gasmolekeln verhalten können, daß also insbesondere ihre Energie nicht als abhängig von der absoluten Temperatur angenommen werden darf. Wien folgt vielmehr der Ansicht Lenards, der aus Untersuchungen an Kathodenstrahlen schloß, daß die Atome Elektronen emittieren, und daß diese Emission nur von der Lage der Atome zueinander abhängig sei. Nach Wien erfolgt diese Emission oder Dissoziation mit einer von der Temperatur unabhängigen Geschwindigkeit. Allerdings muß man dann auf die elektronentheoretische Deutung der Wärmeleitung und auf eine Ableitung des Wiedemann-Franzschen Gesetzes verzichten. Überhaupt glaubt Wien, daß man schon deshalb auch nicht von vorübergehend freien Elektronen in einem Metall sprechen kann, da in einem festen Metall die Wirkungssphären der Atome über-

[1]) F. A. Lindemann, Berl. Ber. 1911, S. 316.
[2]) W. Wien, Berl. Ber. I, 184, 1913.

Digitized by Google

einandergreifen. Wien nimmt also an, daß sowohl die Energie $\frac{1}{2}mv^2$, also auch die mittlere Geschwindigkeit, ferner die Zahl n der Elektronen im cm³ temperaturunabhängige Größen sind. $\frac{1}{2}mv^2 = \text{const}$ ist also auch bei $T = 0$ in gleichem Maße vorhanden. Die Energie kann speziell gleich $h\nu$ angenommen werden. Als allein veränderlich und bestimmend für die Änderung des Widerstandes mit der Temperatur bleibt demnach die freie Weglänge l des Elektrons übrig. Diese Abhängigkeit ist folgender Art. Da die Elektronen dauernd unter der Wirkung der Atome bleiben, so ist im kubisch aufgebauten Atomgitter der Metalle, solange keine Störung der regelmäßigen Struktur eintritt, ein widerstandsloses Gleiten der Elektronen zwischen den Atomreihen hindurch unter Wirkungen äußerer Kraft möglich. Dieser Fall tritt ein, wenn bei sehr tiefen Temperaturen die Schwingungen der Atome die freie Verschiebung der Elektronen nicht hindern. Sobald dagegen mit steigender Temperatur infolge stärkerer Amplituden der schwingenden Atome häufige Zusammenstöße zwischen Elektronen und Atomen stattfinden, wird die von außen den Elektronen eingeprägte Bewegungsenergie in Atomenergie, in Wärme umgesetzt. Gleichzeitig nimmt der Widerstand wachsende Werte an. Dies bestechend einfache Bild der elektrischen Leitung erklärt die Erscheinung der Supraleitung, wenn auch nicht ohne weiteres den Sprungpunkt, versagt aber völlig bei dem Versuch, das Wiedemann-Franzsche Gesetz abzuleiten. Ebenso wird der widerstandserhöhende Einfluß jeder Verunreinigung, also eine Strukturstörung, zwanglos erklärt. Weiterhin erhebt sich die Frage: In welcher Abhängigkeit steht die Zahl der Zusammenstöße und damit die freie Weglänge von der Atomamplitude? Wien weist nach, daß l dem Quadrat derselben umgekehrt proportional sein muß. Da die Atome vom Standpunkt der Quantentheorie nur Schwingungen machen können in der Weise, daß ihre Energie ein ganzzahliges Vielfaches von $h\nu$ ist, so läßt sich nachweisen, daß die Zahl der Zusammenstöße von Elektronen nur unter der Bedingung von der Verteilung der Energie auf die einzelnen Atome unabhängig werden kann, wenn dieselbe proportional dem Quadrat der Atomamplitude ist.

Als Ergebnis der weiteren rechnerischen Durchführung ergibt sich das bemerkenswerte Resultat, daß l einer Funktion von $\frac{T}{\Theta}$

Digitized by Google

proportional wird, und da Wien die Gleichung der Elektronentheorie $\sigma \sim \frac{v}{n l}$, die, solange keine speziellen Annahmen über die Größen u, n und l getroffen werden, schlechthin der Ausdruck des Ohmschen Gesetzes ist, als Ausgangsgleichung beibehält, so folgt schließlich, daß σ einer Funktion von $\frac{T}{\Theta}$ proportional ist.

In dieser allgemeinen Form entspricht dies Ergebnis aufs beste der empirischen Regel von Grüneisen (vgl. S. 17). Die Gleichung Wiens für einen Widerstand bei der hohen absoluten Temperatur T lautet:

$$W_T = C \frac{k T \nu_m}{h} \left[1 - \frac{1}{4} \frac{h \nu_m}{k T} + \frac{1}{36} \left(\frac{h \nu_m}{k T}\right)^2 - \frac{1}{3600} \left(\frac{h \nu_m}{k T}\right)^4 \cdots\right].$$

Daraus wird für sehr große T:

$$W_T = C \frac{k \nu_m}{h} T,$$

d. h. der Widerstand wird proportional der absoluten Temperatur.

Ist dagegen T sehr klein, so ergibt sich

$$W_T = C \left(\frac{k T}{h}\right)^2 \frac{\pi^2}{6}$$

bzw.

$$\frac{d W_T}{d T} = C \left(\frac{k}{h}\right)^2 \frac{\pi^2}{3} T,$$

ein Ausdruck, der für $T = 0$ verschwindet.

Sehr bemerkenswert ist ferner das weitere Resultat, daß der Temperaturkoeffizient (bei nicht zu kleinem T) größer als $1/273$ wird. Die Metalle mit größerer Elastizität, d. h. größeren ν, haben auch den größeren Temperaturkoeffizienten (vgl. S. 29). Der hohe Temperaturkoeffizient bei Eisen und Nickel wird richtig wiedergegeben.

Man sieht also, daß die Wiensche Theorie qualitativ die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur richtig wiedergibt und ferner den empirisch gefundenen Zusammenhang von Widerstand und Temperaturkoeffizient mit der Eigenfrequenz ν des Leiters nicht nur verständlich macht, sondern auch berechnen läßt. Quantitativ sind allerdings, besonders bei ganz tiefen Temperaturen, recht beträchtliche Abweichungen vor-

Digitized by Google

handen, wie mit Rücksicht auf die den Gedankengängen der Theorie zugrunde gelegten idealen, absolut reinen Metalle, nicht anders zu erwarten ist. Weitere Beispiele für die Anwendbarkeit der Wienschen Theorie werden wir später kennen lernen.

Von anderen Versuchen, durch geeignete Modifikationen, besonders mit Hilfe der Quantentheorie, die der gaskinetischen Elektronentheorie entgegenstehenden Schwierigkeiten zu beseitigen, seien noch genannt die Arbeiten von Hauer[1]) und Wereide[2]).

Hauer stellt die Energie eines Elektrons dar durch die gleiche Form, durch die die Energie eines Planckschen Resonators gegeben ist. Auch Hauer läßt den Widerstand hauptsächlich durch die Änderung der freien Weglänge bestimmt sein. Doch nimmt er v und n im Gegensatz zu Wien nicht als konstant an.

Einen eigenartigen Weg schlägt Wereide ein. Unter Benutzung der Untersuchungen von Lenard über Absorption und Reflexion langsamer Kathodenstrahlen werden folgende Annahmen eingeführt. Eine Reflexion von Elektronen an Atomen im Sinne der gaskinetischen Elektronentheorie findet nicht statt. Die beobachtete Reflexion ist als Wiederausstrahlung absorbierter Elektronen aufzufassen. Ferner soll die kinetische Energie der freien Elektronen bei hinreichend hohen Temperaturen gleich der mittleren kinetischen Energie eines Gasatoms sein. Diese Festsetzung ist sehr wesentlich, da sie eine Ableitung des Wiedemann-Franzschen Gesetzes ermöglicht. Die Energie soll allgemein durch

$$E = \frac{3}{2} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

gegeben sein.

Als freie Weglänge wird die Weglänge zwischen Emission und Absorption angesehen. Bedeutet c die Atomzahl pro cm³ im Metall, a eine das Absorptionsvermögen der einzelnen Metallatome charakterisierende Größe, so wird $l = \frac{1}{ac}$.

a wird, wie aus Lenards Messungen folgt, als von der Elektronengeschwindigkeit unabhängig angesehen und ist für die einzelnen Stoffe von derselben Größenordnung. Die Kon-

[1]) Hauer, Ann. d. Phys. 51, 189, 1916; Phys. Zeitschr. 18, 149, 1917.
[2]) Wereide, Ann. d. Phys. 55, 589, 1918.

Digitized by Google

zentration der freien Elektronen ergibt sich zu $n = \frac{\varepsilon}{av}$, wenn ε die mittlere Anzahl der von einem Atom pro Sekunde emittierten Elektronen, v die Geschwindigkeit der Elektronen bedeutet. Nach Einführung dieser Größen a und ε berechnet sich die elektrische Leitfähigkeit als

$$K = \frac{e^2 \varepsilon}{6ca^2} \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}{h\nu},$$

die thermische Leitfähigkeit als

$$\lambda = \frac{ke}{2ca^2} \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2},$$

so daß das Leitvermögen wesentlich von ε, ν und $c = \frac{1}{w}$, wenn w das Atomvolumen bedeutet, abhängt, da a als einigermaßen gleich für die einzelnen Stoffe anzusehen ist.

Das Charakteristische der Theorie von Wereide ist also die Eliminierung der drei unbekannten Größen n, l und v und deren Ersatz durch die Größen n, ε und a.

Mit Hilfe dieser Formeln sucht Wereide den empirisch gefundenen Gesetzen der elektrischen Leitung gerecht zu werden. Es gelingt ihm z. B., aus seiner Formel nicht nur die Änderung des Widerstandes mit der Temperatur einschließlich des Eintretens der Supraleitung abzuleiten, sondern auch die oben erläuterten Gesetzmäßigkeiten von Benedicks, Grüneisen und Schimank vorauszusagen.

Speziell zur anschaulichen Deutung der Erscheinung der starken Widerstandsabnahme bei tiefen Temperaturen, insbesondere der Supraleitung, geeignet sind von Lindemann[1]) und Stark[2]) konstruierte Modelle der elektrischen Leitung. Die Elektronen werden als Bausteine eines starren Elektronengitters angesehen, das in das Atomgitter des Metalls eingefügt ist. Eine widerstandslose Verschiebung des Elektronengitters im Metall ist bei tiefen Temperaturen, wo die Schwingungen des Atomgitters das Elektronengitter nicht behindern, möglich, wenn das Metallgitter völlig regelmäßig gebaut, das Metall also rein ist. Auf die Ab-

[1]) Lindemann, Phil. Mag. 29, 127, 1915.
[2]) Stark, Jahrb. d. Rad. 9, 188, 1912.

Digitized by Google

leitung des Wiedemann-Franzschen Gesetzes müssen diese Theorien allerdings verzichten[1]).

Zum Schluß dieser Übersicht über die Elektronentheorien der metallischen Leitung mag noch die Theorie von Borelius[2]) kurz skizziert werden (vgl. auch S. 76 u. 92).

Die Leitungselektronen werden durch die Kraftfelder der um Gleichgewichtslagen schwingenden Atome in den intramolekularen Räumen infolge der Abstoßung durch die Atome festgehalten. Sie sind demgemäß an den Stellen des intramolekularen Raumes im Gleichgewicht, wo die Atomabstände am größten sind. Wenn auch bei höheren Temperaturen Atome wie Elektronen Schwingungen ausführen, braucht keine Gleichverteilung der Energie stattzufinden, da für das Elektron, das zwischen zwei Atomen mit dem Abstande $2r$ liegt, die Kraftverhältnisse auf beiden Seiten symmetrisch sind. Solange also die Atomschwingungen völlig geordnet sind, werden von den Atomen auf das Elektron keine periodischen Kräfte ausgeübt. Es liegt also kein Zwang vor, eine Gleichverteilung der Energie in dem System Atom–Elektron anzunehmen. Dagegen wirkt jede nichtperiodische Bewegung im Sinne einer Erhöhung der kinetischen Elektronentheorie.

Die Elektronenenergie u, die als viel kleiner angesehen wird, als es die Gleichverteilung fordert, also kleiner als αT, wird als proportional mit der absoluten Temperatur angenommen.

Die Wirkung eines äußeren Feldes ist nun entsprechend der Thomsonschen Theorie derart, daß eine Verschiebung der Elektronen, eine Polarisation im Metall eintritt. Wird nun das Elektron in einem Abstand, der kleiner als r ist, an ein Atom gedrängt, so wird, wie Borelius es wahrscheinlich macht, bei jeder Halbschwingung des Atoms eine Verschiebung des Elektrons um $2r$ stattfinden. Als Resultat der auf diesen Voraussetzungen aufgebauten Überlegungen ergibt sich als Ausdruck der elektrischen Leitfähigkeit:

$$K = \frac{4 e^2 r^2 n \nu}{u},$$

[1]) Vgl. auch die Theorie des metallischen Zustandes von Haber, der ursprünglich (Verh. d. D. Phys. Ges. 13, 1117, 1911; Berl. Ber. 1919, S. 506 u. 990) ein ruhendes Elektronengitter, neuerdings aber ein Bewegungsgitter annimmt (Meissner, Jahrb. d. Rad. 17, 229, 1921).

[2]) Borelius, Ann. d. Phys. 57, 278, 1918.

Digitized by Google

oder unter der Annahme, daß die Elektronenzahl n gleich der Anzahl der Atome ist:

$$K = \frac{1}{2}\frac{e^2 v}{ru}.$$

Als maximal mögliche Stromstärke berechnet sich

$$i_m = 4enrv.$$

Diese maximale Stromstärke ergibt sich nach Borelius für Silber zu $i_m = 7.10^8$ EME. Das Ohmsche Gesetz gilt also, solange die Stromdichte bedeutend kleiner ist als 7.10^9 Amp./cm^2. Die Elektronenenergie $u = cT$, die nach Voraussetzung als kleiner anzusehen war als αT, ergibt sich entsprechend der Proportion $\frac{u}{\alpha T} = \frac{c}{\alpha}$ als $\alpha T.0{,}0006$ bzw. $\alpha T.0{,}075$ für Silber bzw. Wismut. So wird entsprechend den Erfahrungen bei tiefen Temperaturen der Anteil der Elektronenenergie an dem Wärmeinhalt des Metalles sehr klein. Die Erscheinung der Supraleitung deutet Borelius entsprechend den von Stark und Lindemann vertretenen Vorstellungen als durch eine widerstandslose Verschiebung des Elektronengitters, wie es bei verschwindender Amplitude der Atomschwingungen sich ausbilden kann, bedingt.

Auch den Vorgang der Wärmeleitung im Metall sucht Borelius durch seine Theorie zu deuten und gelangt danach zu einer Ableitung des Wiedemann-Franzschen Gesetzes. Diese Ableitung mag des Zusammenhanges wegen schon hier vorweg genommen werden. Borelius legt den Debyeschen Ausdruck für die Wärmeleitung eines festen Körpers zugrunde:

$$\lambda = \tfrac{1}{4} scqL,$$

wo s das spezifische Gewicht, c die spezifische Wärme des Körpers bedeuten. q ist die Geschwindigkeit der die Wärmeleitung vermittelnden elastischen Wellen der Debyeschen Theorie, L deren mittlere freie Weglänge, definiert aus der Abnahme der Strahlungsintensität K der Welle in der Richtung x nach der Beziehung $\frac{dK}{K} = \frac{dx}{L}$. Für $s.c$ setzt Borelius $2\alpha N$, also jedes Atom hat die doppelte Energie $2\alpha T$, wie eine Gasmolekel, für $q = 4vr$ unter der Voraussetzung, daß die halbe Wellenlänge der elastischen Schwingungen gleich $2r$ ist. Schließlich setzt Borelius $L = \frac{4r\alpha T}{u}$.

Digitized by Google

Dieser Ausdruck ergibt sich aus der Überlegung, daß der Bruchteil der Energie einer Welle, den dieselbe bei jeder halben Wellenlänge, also beim Übergang von Atom zu Atom, auf ein Elektron überträgt, im Mittel gleich dem Verhältnis der mittleren Elektronenenergie u zu der mittleren Energie $2\alpha T$ eines Atoms ist. Es ist also für dx in der Gleichung $\frac{dK}{K} = \frac{dx}{L}$ zu setzen $2r$, so daß

$$\frac{dK}{K} = \frac{2r}{L} = \frac{u}{2\alpha T} \quad \text{oder} \quad L = \frac{4r\alpha T}{u}$$

folgt. Aus der Kombination dieser Ausdrücke ergibt sich die Wärmeleitfähigkeit als

$$\lambda = \alpha^2 \frac{Tv}{ru}.$$

Wegen der Proportionalität von u mit T wird λ von der Temperatur unabhängig, wie es der Beobachtung bei mittleren Temperaturen, für die die ganze Ableitung nur gilt, entspricht. Schließlich folgt für das Leitverhältnis:

$$\frac{\lambda}{K} = 2\left(\frac{\alpha}{e}\right)^2 T.$$

Weiteres wird hierüber unten bei der Diskussion des Wiedemann-Franzschen Gesetzes zu sagen sein.

Änderung der Leitfähigkeit beim Schmelzen.

Wir kehren jetzt zur Betrachtung der Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur zurück. Denken wir uns die Temperatur des Metalles immer mehr gesteigert, so steigt der Widerstand im allgemeinen stetig an. Im Augenblick des Schmelzens dagegen beobachtet man durchweg eine sprunghafte bedeutende Vergrößerung des Widerstandes. Durchschnittlich ist der Widerstand des flüssigen Metalles etwa zweimal größer als der des festen. Nur etwa 1,3 ist das Verhältnis $\frac{W_{fl.}}{W_{fest}}$ bei Natrium und Kalium. Eine Ausnahme von dieser Regel bilden mit einem $\frac{W_{fl.}}{W_{fest}} < 1$ aber Wismut, Antimon und Gallium, bei denen das flüssige Metall besser leitet als das feste. Ungewöhnlich groß, gleich etwa 4 und bei den verschiedenen Beobachtern in

Digitized by Google

überraschend weiten Grenzen schwankend, ist das Widerstandsverhältnis bei Quecksilber. In der Tabelle 4 sind die Widerstandsverhältnisse einer Anzahl Metalle zusammengestellt.

Tabelle 4.

	$\frac{W_{fl.}}{W_{fest}}$		$\frac{W_{fl.}}{W_{fest}}$
Pb	1,9	Ag	1,74
Cd	1,9	Tl	2,0
Zn	2,0	Sb	0,7
Sn	2	Bi	0,46
K	1,4	Ga	0,47
Na	1,37	Hg	4,5 unsicher
Al	1,64	Cu	2,04

Gleichzeitig mit dem spezifischen Widerstand erfährt der Widerstandskoeffizient eine plötzliche Änderung beim Schmelzen eines Metalles, und zwar wird er durchweg für das flüssige Metall kleiner als für das feste.

Sehr bemerkenswert ist es, daß die drei Metalle Antimon, Wismut und Gallium, bei denen der Widerstand des flüssigen Metalles kleiner ist als der des festen, beim Schmelzen ihr Volumen verringern im Gegensatz zu den anderen Metallen. Wir haben hier wiederum eine Stütze für den bereits erwähnten Satz, daß eine Verringerung der Dichte eines Metalles, also eine Vergrößerung der Atomabstände, von einer Verringerung der Leitfähigkeit begleitet sein muß.

Die gaskinetische Elektronentheorie kann ohne spezielle Hilfsannahmen von dem Sprung des elektrischen Widerstandes beim Schmelzen keine klare Rechenschaft geben, da v und n nach dieser Theorie beim Schmelzen eines Metalles, also bei konstanter Temperatur kaum eine Änderung erleiden können, und von der freien Weglänge l nicht ohne weiteres eine Änderung zu erwarten ist. Am einfachsten ist wohl noch, wenn man auf dem Boden der gaskinetischen Theorie bleiben will, die allgemeine Vorstellung, daß infolge einer im flüssigen Metall plötzlich auftretenden freien Beweglichkeit der Atome die Zahl der Zusammenstöße zwischen Elektronen und Atom häufiger wird und demgemäß die freie Weglänge abnimmt.

Auch die vorhin geschilderte Wiensche Theorie der elektrischen Leitung vermöchte den Sprung des Widerstandes beim

Digitized by Google

Schmelzen im Prinzip wohl zu deuten, gibt aber nicht ohne weiteres eine Erklärung dafür, daß dieser Sprung ungefähr stets den doppelten Widerstand ergibt. Nach Wiens Theorie wird ja der Widerstand eines Metalles nur durch die Weglänge der Elektronen bestimmt. Im festen Metall sind die Weglängen dem Quadrat der Atomamplitude umgekehrt proportional. Im flüssigen Metall, in dem nach Lindemanns Theorie des Schmelzvorganges die Atomamplituden so groß geworden sind, daß sie dem mittleren Atomabstande gleich werden und so das Atomgitter des Metalles zerstören, tritt zu der Behinderung der Elektronenbewegung infolge der Atomschwingungen noch eine Translationsbewegung der Atome, die eine weitere Verkleinerung der freien Weglänge und damit Vergrößerung des Widerstandes bewirkt.

Als erfolgreicher müssen die Versuche angesehen werden, den Widerstandssprung in Beziehung zum Energieinhalt der Metalle zu setzen. Würde man die Leitfähigkeit eines Metalles als Funktion seines Energieinhaltes darstellen können, wie es Hauer[1]) versucht, so würde der Sprung der Leitfähigkeit beim Schmelzen vielleicht zum Verschwinden gebracht werden. Der von Hauer abgeleitete Ausdruck

$$\frac{W_{fl.}}{W_{fest}} = 1 + \frac{\alpha}{c}\varrho,$$

wo α den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes, ϱ die Schmelzwärme, c die spezifische Wärme bedeutet, gibt in erster Annäherung zum Teil richtige Werte. Bei dem äußerst dürftigen Beobachtungsmaterial, das über die verschiedenen physikalischen Konstanten beim Schmelzen eines Metalles vorliegt, kann aber die Möglichkeit einer solchen Beziehung vorläufig nicht geprüft werden.

Eine Erklärung des anscheinend auf Grund einer bestimmten Gesetzmäßigkeit vorwiegend auftretenden Faktors $A = 2$ in der Beziehung $W_{fl.} = A\,W_{fest}$ sucht Skaupy[2]) in folgender Weise zu geben. Skaupy sagt sich, daß im festen Metall für die Aufnahme von Energie aus stoßenden Elektronen nur die drei Freiheitsgrade der kinetischen Schwingungsenergie in Frage kommen, nicht die der potentiellen. Im flüssigen Metall kommen dagegen noch die drei Freiheitsgrade der Translationsenergie

[1]) Hauer, l. c.
[2]) Skaupy, Verh. d. D. Phys. Ges. 18, 302, 1916.

Digitized by Google

hinzu. Eine Gleichberechtigung der Freiheitsgrade kann bei den hohen Temperaturen wohl angenommen werden. Es existiert also im flüssigen Metall die doppelte Möglichkeit zum Energieverlust für die Elektronen wie im festen Metall. Dieser doppelte Energieverlust, den Skaupy als eine Art innerer Reibung behandelt, bewirkt eine Verdopplung des Widerstandes.

Zusammenfassend kann man wohl sagen, daß das Problem der plötzlichen Widerstandsänderung eines Metalles beim Schmelzen noch keineswegs als gelöst zu betrachten ist, wenn auch der von Hauer, Skaupy u. a. eingeschlagene Weg als eine teilweise Deutung schon gelten kann.

Vielleicht liegt die Sache überhaupt so, daß der Mechanismus der Elektrizitätsleitung im flüssigen Metall gegen den im festen als wesentlich modifiziert anzusehen ist, daß möglicherweise die Leitung im flüssigen Metall eine Annäherung an den Mechanismus der elektrolytischen Leitung darstellt. In der Tat ist ja der Gedanke nicht ganz fernliegend, wie es z. B. Skaupy in einigen Arbeiten[1]) getan hat, im flüssigen Metall außer der Wanderung der negativ geladenen Elektronen eine wenn auch langsame Verschiebung von positiven Atomionen, also eine Art Materialtransport wie in Elektrolyten, anzunehmen. Die Folgerung, die Skaupy zieht, daß in einer flüssigen Legierung, wie z. B. in Amalgamen, eine Konzentrationsverschiebung der Komponenten als Wirkung des Stromdurchganges eintreten müsse, ist neuerdings durch Untersuchungen von Lewis, Adams und Lamann[2]) anscheinend bestätigt worden. Bei Na- und K-Amalgamen wurde von diesen Forschern gefunden, daß das gelöste Metall, also das K oder Na zur Anode wanderte. Die Überführungszahlen n von Natrium und Kaliumamalgam, d. h. die Anzahl der überführten Grammatome Metall auf 1 Faraday = 96500 Coulomb, ergaben bei der in Atomprozenten angegebenen Konzentration folgende Werte[3]):

	c (= Konzentration in Atomprozenten)	$n \times 10^6$
Na	3,34	2,93
	0,58	0,29
K	2,16	3,56

[1]) Skaupy, Verh. d. D. Phys. Ges. 18, 252, 1916 u. 16, 156, 1914.
[2]) Lewis, Adams u. Lamann, Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 2656, 1915.
[3]) Skaupy, Zeitschr. f. Phys. 3, 178, 1920.

Digitized by Google

Skaupy deutet diesen Effekt durch eine als „Verdrängungstheorie" gekennzeichnete Anschauung. Fließt ein elektrischer Strom durch ein verdünntes Amalgam, so wandern die Elektronen nach der Anode, die positiven Quecksilberionen nach der Kathode. Es tritt also an sich an der Kathode eine Vermehrung der Quecksilbermenge ein, die z. B. ein Steigen des Quecksilbers in einem U-Rohr an der Kathode bewirken würde. Tatsächlich kommt aber dies Steigen nicht zustande, sondern es wird als Ausgleich eine entsprechende Menge des Amalgams zur Anode gedrängt. Der endliche Effekt ist also eine Anreicherung des gelösten Stoffes an der Anode, des reinen Quecksilbers an der Kathode. Als allgemeine Formel für die Überführungszahl n findet Skaupy:

$$n = \frac{n}{v}(1 + z)\frac{C}{100},$$

wo n bzw. v die Wanderungsgeschwindigkeiten (Geschwindigkeit in cm/sec bei 1 Volt/cm) des Quecksilberions bzw. Elektrons, z die Anzahl der von einem Quecksilberion festgehaltenen neutralen Quecksilberatome bedeutet. Den Dissoziationsgrad des Quecksilbers berechnet Skaupy nach den obigen Daten zu $\varepsilon = 0{,}39$.

Beeinflussung der Leitfähigkeit durch äußeren Druck.

Die Änderung des elektrischen Widerstandes eines Leiters durch äußeren Druck setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, aus der Widerstandsänderung infolge der Änderung der Dimensionen des Leiters und aus der Änderung des spezifischen Widerstandes infolge der Änderung der inneren Struktur. Es ist

$$\frac{1}{W}\frac{dW}{dp} = \frac{1}{\sigma}\frac{d\sigma}{dp} + \frac{\gamma}{3},$$

wenn γ die Kompressibilität bedeutet.

In folgender Tabelle sind nach den Messungen von P. W. Bridgman[1]) die Druckkoeffizienten $\frac{1}{W}\frac{dW}{dp}$ für eine Anzahl Metalle bei 100° unter Drucken von 0 kg und 12000 kg zusammengestellt.

[1]) Bridgman, Proc. Nat. Acad. Amer. 3, 10—12, 1917.

Digitized by Google

Tabelle 5. $\frac{1}{W}\frac{dW}{dp}$ bei 100°.

	Bei 0 kg	Bei 12 000 kg	$\gamma \cdot 10^6$
In	− 0,000 015 10	− 0,000 010 72	—
Sn	10 62	09 73	1,9
Tl	14 56	12 00	—
Cd	11 06	08 87	2,1
Pb	14 83	12 37	2,4
Zn	05 24	04 07	1,7
Al	03 97	03 73	1,4
Ag	03 55	03 31	1,0
Au	03 04	02 92	0,6
Cu	01 84	01 75	0,8
Ni	01 63	01 56	0,5
Co	00 75	00 70	—
Fe	02 47	02 30	0,6
Pd	01 89	01 87	—
Pt	01 90	01 82	0,4
Mo	01 30	01 25	—
Ta	01 53	01 47	—
W	01 30	01 23	—
Sb	+ 0,000 007 68	07 23	—
Bi	15 20	18 95	3,0

Bei einigen Metallen sind die Kompressibilitäten γ daneben-geschrieben.

In neuester Zeit[1]) hat P. W. Bridgman weitere Messungen des Druckkoeffizienten des Widerstandes vorgenommen und die in Tabelle 5a wiedergegebenen Werte gefunden.

Wie zu erwarten ist, bestätigt sich auch hier wieder der Satz, daß Verringerung der Atomabstände Vergrößerung der elektrischen Leitfähigkeit zur Folge hat; alle angeführten Metalle haben einen negativen Druckkoeffizienten mit Ausnahme von Bi, Sb, Li, Ca, Sr, wobei aber zu bemerken ist, daß flüssiges Bi einen negativen, also normalen Druckkoeffizienten hat. Ein Vergleich mit den Kompressibilitäten zeigt ferner, daß im allgemeinen die Widerstandsabnahme für Metalle mit großer Kompressibilität auch am größten ist.

[1]) P. W. Bridgman, Proc. Nat. Acad. 6, 505—508, 1920, Nr. 9.

Digitized by Google

Tabelle 5a.

	Mittlerer Druckkoeffizient 0 bis 12 000 kg		Mittlerer Druckkoeffizient 0 bis 12 000 kg
Li fest 0° . .	+ 0,0$_5$772	Ga fest 0° . .	— 0,0$_5$247
Li flüssig 240° . .	+ 0,0$_5$93	Ti 0° . .	± 0,0$_6$1 ?
Na fest 0° . .	— 0,0$_4$345	Zr 0° . .	— 0,0$_6$40
Na flüssig 200° . .	— 0,0$_4$436	Bi flüssig 275° . .	— 0,0$_4$101
K fest 25° . .	— 0,0$_4$604	As 0° . .	— 0,0$_5$33
K flüssig 165° . .	— 0,0$_4$809	W 0° . .	— 0,0$_5$135
Mg 0° . .	— 0,0$_5$408	La 0° . .	— 0,0$_5$331
Ca 0° . .	+ 0,0$_4$106	Nd 0° . .	— 0,0$_5$213
Sr 0° . .	+ 0,0$_4$680	C amorph 0° . .	— 0,0$_4$100
Hg fest 0° . .	— 0,0$_4$236 [1])	C Graphit 0° . .	— 0,0$_5$47
Hg flüssig 25° . .	— 0,0$_4$219	Si 0° . .	— 0,0$_4$117
Ga flüssig 30° . .	— 0,0$_5$531	Schwarzer P 0° . .	— 0,0$_4$81
Legierungen.			
Ni 80 Proz., Cr 20 Proz.			— 0,0$_6$134
Ni 85 „ Cr 15 „			— 0,0$_6$169
Ni 64 „ Cr 11 „ , Fe 25 Proz.			— 0,0$_6$427
Al 2 „ Mn 13 „ Cu 85 „			— 0,0$_5$228
Ni 30 „ Cr 2 „ Fe 68 „			— 0,0$_5$179

Wie stellt sich nun die Elektronentheorie der metallischen Leitung zu diesem Befund? Die gaskinetische Elektronentheorie läßt gemäß der Beziehung

$$K \sim \frac{n\,l}{v}$$

erwarten, daß bei isothermer Zusammendrückung des Metalles eine Abnahme der freien Weglänge eintritt. Da ferner bei konstanter Temperatur n und v auch unverändert bleiben, so folgt eine Abnahme der Leitfähigkeit. Ohne besondere Zusatzhypothesen ergibt also die kinetische Theorie ein falsches Vorzeichen des Druckkoeffizienten des Widerstandes.

Zu dem vom Standpunkte der gaskinetischen Elektronentheorie überraschenden Ergebnis, daß die freie Weglänge der Elektronen bei Kompression eines Metalles zunehmen muß, kommt dagegen folgerichtig die Theorie der elektrischen Leitung von W. Wien.

[1]) Zwischen 7640 bis 12 000 kg.

Digitized by Google

Wie nämlich Grüneisen[1]) zeigt, muß nach dieser Theorie, die ja, wie oben erläutert, den elektrischen Widerstand allein durch die freie Weglänge bedingt sein läßt, die freie Weglänge bei isothermer Kompression zunehmen, da die Amplitude der Atomschwingungen, deren Quadrat die freien Weglängen umgekehrt proportional sind, abnimmt.

Aber sogar der Größe nach stimmen die Druckkoeffizienten bei vielen Metallen, die Grüneisen mit Hilfe einer auf der Wienschen Theorie basierenden Formel berechnet, mit den beobachteten Größen überein. Eine Prüfung dieser Grüneisenschen Formel, die hier ohne weitere Erläuterung hingeschrieben sein mag:

$$\frac{1}{\sigma}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial n}\right)_S - \frac{1}{n}\left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_S + \gamma_S - \frac{1}{c_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p [1 + \alpha_T T],$$

hat auch B. Beckmann[2]) vorgenommen und eine häufig recht gute Wiedergabe der Beobachtung durch diese Formel festgestellt.

Von den übrigen Beeinflussungen des elektrischen Widerstandes durch äußere Kräfte und innere Vorgänge im Leiter ist hier nur noch wenig zu sagen.

Zusammenfassend kann man voraussagen, daß jede irgendwie geartete Strukturänderung im weitesten Sinne, also Härtung, Dehnung, Änderung der kristallinen Struktur, Modifikationsänderung bei Auftreten allotroper Modifikationen usw., stets von einer mehr oder minder bedeutenden Änderung des spezifischen Widerstandes begleitet sein muß. Starke Änderungen im inneren Aufbau des Leiters, wie sie gerade bei Modifikationsänderungen häufig sind, äußern sich auch in bedeutenden Änderungen der Leitfähigkeit.

Ein bisher noch wenig systematisch untersuchter Erscheinungskomplex ist die Wirkung der von manchen metallischen Leitern oft recht stark absorbierten Gase. Im allgemeinen scheint die Absorption eines Gases den spezifischen Widerstand zu erhöhen, Entgasung den Widerstand herabzusetzen. Eine gewisse Unsicherheit kommt in derartige Messungen dadurch oft hinein, daß im einzelnen Falle schwer zu entscheiden ist, wie-

[1]) Grüneisen, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 186, 1913.
[2]) B. Beckmann, Phys. Zeitschr. 16, 59, 1915 u. 18, 507, 1917.

Digitized by Google

weit ein Übergang von eigentlicher Absorption zur chemischen Verbindung im gewöhnlichen Sinne vorliegt.

Von K. Siebel[1]) wurde neuerdings die Wirkung absorbierter Gase auf den spezifischen Widerstand von Glühlampenkohlefäden untersucht. Dabei zeigte sich, daß der Widerstand eines im Vakuum ausgeglühten Kohlefadens durch Luftabsorption unter Atmosphärendruck im Laufe mehrerer Tage um etwa 5 Proz. stieg, Absorption von NH_3 hatte unter gleichen Verhältnissen eine Widerstandsvermehrung um etwa 10 Proz. zur Folge. Der Widerstandszuwachs erwies sich als völlig reversibel. Gleichzeitig ergab sich ein Anwachsen des Temperaturkoeffizienten mit zunehmender Gasabsorption.

Die Wärmeleitung der Metalle.

Wir können das Kapitel über die elektrische Leitung der Metalle nicht abschließen, ohne noch einige Bemerkungen über die Wärmeleitung in Metallen anzufügen, zumal noch manches über den Stand unserer Kenntnis von der Gültigkeit und Bedeutung des Wiedemann-Franzschen bzw. Lorenzschen Gesetzes über die Proportionalität zwischen elektrischer und thermischer Leitfähigkeit nachzuholen ist.

Wie wir S. 11 gesehen hatten, fordert die gaskinetische Elektronentheorie, daß die Wärmeleitfähigkeit eines Metalles, die ja allein durch die Wärmebewegung der Elektronen bewirkt sein soll, konstant ist. Diese Forderung ist bei mittleren Temperaturen für eine große Anzahl reiner Metalle annähernd erfüllt, wie z. B. aus den Messungen von Jäger und Diesselhorst[2]) im Temperaturgebiet 0 bis 100° hervorgeht. Ferner soll $\frac{\lambda}{KT}$ konstant sein (Lorenzsches Gesetz). Die Berechnung ergibt für $\frac{\lambda}{K}$ je nach Wahl des Zahlenfaktors in der Gleichung für K

$$\frac{\lambda}{K} = 2{,}274 \cdot 10^8 T \quad \text{oder} \quad \frac{\lambda}{K} = 1{,}48 \cdot 10^8 T.$$

Für $T = 291°$ abs. ergibt sich demnach

$$\frac{\lambda}{K} = 6{,}47 \cdot 10^{10} \quad \text{bzw.} \quad 4{,}31 \cdot 10^{10}.$$

[1]) Siebel, Zeitschr. f. Phys. 14, 288, 1921.
[2]) Wissensch. Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt 3, 269—424, 1900.

Digitized by Google

Die Beobachtung zeigt nun, daß tatsächlich das Leitverhältnis der meisten Metalle annähernd den Wert 7.10^{10} bei mittleren Temperaturen hat. Entsprechend ist der berechnete Wert der Konstanten des Lorenzschen Gesetzes

$$\frac{\lambda}{KT} = 2{,}274.10^{8} \quad \text{bzw.} \quad 1{,}48.10^{8}$$

durch die Beobachtung bis zu einem gewissen Grade bestätigt. Die Werte von $\frac{\lambda}{KT}$ konvergieren bei mittleren Temperaturen gegen einen Wert von etwa $2{,}4.10^{8}$.

Doch gibt es eine ganze Reihe von Ausnahmen. Wir wollen absehen von den metallischen Leitern, wie Wismut und Antimon, die auch sonst abnorme elektrische Eigenschaften zeigen. Auffallend ist aber z. B. das Verhalten des Quecksilbers. Gehlhoff und Neumeier[1]) haben die Wärmeleitfähigkeit des Quecksilbers zwischen -193^{0} und $+150^{0}$ gemessen und gefunden, daß von -193^{0} ab mit steigender Temperatur λ stark abnimmt, beim Flüssigwerden sprunghaft einen noch kleineren Wert annimmt und dann im flüssigen Metall bei mittleren Temperaturen wieder ansteigt. Es war bei -193^{0} $\lambda = 0{,}116$, erreichte bei $-37{,}2^{0}$ mit 0,0218 ein Minimum und stieg dann auf 0,0349 bei 99,9°, 0,0385 bei 149,4° usw. Zur Ergänzung dieser Zahlen mögen Messungen von Kamerlingh Onnes[2]) dienen, der das thermische Leitvermögen des Quecksilbers zwischen 4,5 und 5,1° abs. zu 0,27 und zwischen 3,7 und 3,9° abs. zu 0,40 bestimmte. Es sei daran erinnert, daß die Sprungtemperatur des Quecksilbers, bei der das elektrische Leitvermögen desselben ungeheuer groß wird, bei 4,2° liegt. Man sieht also, daß bei sehr tiefen Temperaturen die thermische Leitfähigkeit viel langsamer zunimmt als die elektrische, daß also bei sehr tiefen Temperaturen das Wiedemann-Franzsche Gesetz völlig versagt. Dies Versagen trifft mehr oder minder für alle Metalle zu[3]).

Um eine Vorstellung von der tatsächlich bei allen Metallen vorhandenen Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Tem-

[1]) Gehlhoff und Neumeier, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 201, 1919.

[2]) Kamerlingh Onnes, Proc. Amsterdam **17**, 760, 1914 (Fortschr. d. Phys. **70** [2], 560, 1914).

[3]) Methoden zur Bestimmung von λ vgl. Meissner, Jahrb. d. Rad. **17**, 229, 1921.

Digitized by Google

peratur zu geben, sind in folgender Tabelle die λ-Werte für einige Metalle bei Temperaturen zwischen 273° abs. und dem Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffs zusammengestellt [1]). Die Werte für λ sind in $\frac{\text{Watt}}{\text{sec/cm/Grad}}$ angegeben.

Die Tabelle 7 enthält einige Meßresultate der Abhängigkeit von $\frac{\lambda}{KT}$ von der Temperatur.

Tabelle 6.

	T	λ		T	λ
Cu [2])	273	4,1 . 1,0	Cd	273	0,975 . 1,0
	83	1,45		87	1,06
	73	1,99		21,1	1,90
	20,6	30,4			
Pb	273	0,372 . 1,0	Al	273	1,93
	86	1,09		84,8	1,90
	25,9	1,315		20,7	1,55

Tabelle 7.

	T	$\frac{\lambda}{KT} \cdot 10^8$
Cu	373,1	2,33
	273,1	2,23
	90,1	1,57
	20,3	0,35
Pt	373,1	2,60
	273,1	2,51
	90,1	2,03
	20,3	1,08
Au	373,1	2,40
	273,1	2,35
	90,1	2,00
	20,3	1,02

Wie sich aus den obigen Zahlen ergibt, bildet in bezug auf die Wärmeleitfähigkeit Aluminium eine Ausnahme, insofern bei

[1]) Nach W. Meissner, Ann. d. Phys. 47, 1001, 1915.
[2]) Natürlicher Kupferkristall.

Digitized by Google

ihm mit sinkender Temperatur eine Abnahme des thermischen Leitvermögens stattfindet. Relativ am geringsten ist bei den übrigen Metallen die Zunahme der Wärmeleitfähigkeit für Blei, bei dem auch infolge mangelnder Neigung zur Mischkristallbildung der Einfluß der Vereinigungen nur gering ist.

Die Größe $\frac{\lambda}{KT}$ sinkt im allgemeinen mit abnehmender Temperatur. Sogar bei Blei ist noch $\frac{\lambda}{KT}$ bei 20° abs. um etwa 40 Proz. kleiner als bei 273° abs.

Die eben geschilderten experimentellen Beobachtungen über das Verhalten von λ und $\frac{\lambda}{KT}$ bei verschiedenen, besonders tiefen Temperaturen legen folgende Frage nahe. Ist dies vom Standpunkte der gaskinetischen Elektronentheorie überraschende Verhalten der thermischen Leitfähigkeit vielleicht dadurch zu deuten, daß die Grundannahme der Drudeschen Theorie, die Gleichverteilung der durch $^1/_2 mv^2 = \alpha T$ gegebenen Energie zwischen Atomen und Elektronen, falsch ist und durch eine andere Art der Verteilung, wie sie aus quantentheoretischen Vorstellungen folgt, zu ersetzen ist; oder aber ist die thermische Leitung durch die Elektronen tatsächlich konstant und erscheint nur dadurch bei tiefen Temperaturen vergrößert, daß neben die thermische Leitung durch Vermittlung der Elektronen noch eine thermische Zusatzleitung tritt von der Art, wie sie etwa auch in elektrisch nichtleitenden kristallisierten Körpern beobachtet wird?

Beide Möglichkeiten sind diskutiert worden.

Die letztgenannte Hypothese stützt sich auf die Beobachtung[1]), daß wenigstens in weiten Temperaturgrenzen bis herab zu 20° abs. die Wärmeleitfähigkeit elektrisch nichtleitender Kristalle umgekehrt proportional der absoluten Temperatur ist und auch bei Substanzen mit kristallinem Gefüge mit sinkender Temperatur stark zunimmt. Bei amorphen Körpern dagegen nimmt die thermische Leitfähigkeit mit sinkender Temperatur ab.

Wenn man nun die Wärmeleitfähigkeit, soweit sie durch die Gegenwart freier Elektronen bedingt ist, als konstant ansieht, wie es die gaskinetische Elektronentheorie fordert und wie es

[1]) Vgl. Eucken, Ann. d. Phys. **34**, 185, 1911.

Digitized by Google

die Beobachtungen bei höheren Temperaturen ziemlich bestätigen, so kann man sich wohl vorstellen, daß bei tieferen Temperaturen die reine Kristalleitung immer mehr ins Gewicht fällt und mit abnehmender Temperatur eine Vergrößerung der thermischen Leitfähigkeit hervorruft. Eine nähere Untersuchung oder Widerlegung dieser Theorie wäre wohl durch Messungen an derselben Substanz mit verschieden stark ausgeprägtem kristallinen Charakter zu erbringen. Doch ist das bisher vorhandene Beobachtungsmaterial noch viel zu dürftig, um ein einigermaßen sicheres Urteil zu fällen [1]). Die bisher vorliegenden Beobachtungsdaten machen es unwahrscheinlich, daß bei den Metallen ein beträchtlicher Anteil der Wärmeleitung auf Kosten der Kristalleitung kommt.

Der andere Weg zur Deutung der Veränderlichkeit und Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur, der durch besondere Hypothesen auf dem Boden der Quantentheorie zum Ziele kommen will, hat bisher auch noch kein einwandfreies Resultat ergeben. Diesbezügliche Versuche sind bereits oben bei Besprechung der einzelnen Theorien der elektrischen Leitung erwähnt worden (vgl. auch S. 82, Zusammenhang zwischen Wärmeleitung und Thomsonwärme).

3. Die elektrische Leitung in den Legierungen und Verbindungen.

In unseren bisherigen Ausführungen, in denen die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten in der elektrischen Leitung der Metalle und die Versuche einer theoretischen Deutung der Gegenstand der Betrachtung waren, ist ausdrücklich stets nur von elementaren metallischen Leitern, insbesondere von reinen elementaren Metallen die Rede gewesen. Nur bei diesen sind wir bisher imstande, eine Zahl einfacher, allgemein gültiger Gesetzmäßigkeiten aufzustellen und einen einigermaßen klaren Überblick zu gewinnen. Bei den Metallegierungen und Verbindungen der Metalle mit Nichtmetallen sind bisher noch so viel Punkte ungeklärt, ja kaum Gegenstand der experimentellen Forschung gewesen, daß eine gleichzeitige Behandlung mit den reinen Metallen zusammen die an sich schon schwierige Übersicht nur gestört hätte. Das Versäumte sei jetzt nachgeholt.

[1]) Vgl. W. Meissner, Ann. d. Phys. 47, 1001, 1915.

Digitized by Google

Die Metallegierungen.

Am einfachsten geschieht die Einteilung der großen Mannigfaltigkeit der Metallegierungen (nur die binären Legierungen sollen behandelt werden) in drei große Gruppen.

1. Die Legierung besteht aus einem einfachen Gemenge der beiden Komponenten. Es bilden sich keine Mischkristalle.

2. Die beiden Komponenten sind imstande, Mischkristalle zu bilden. Man kann die (feste) Legierung also als eine gegenseitige Lösung der Komponenten betrachten. Diese Löslichkeit kann eine vollständige oder teilweise sein. In diesem letzten Falle spricht man von einem Auftreten von Mischungslücken.

3. Die Legierung besteht aus einem Gemenge (wie bei 1.) oder einer Lösung (wie bei 2.) von Verbindungen der Komponenten. In dieser Gruppe ist eine große Anzahl verschiedener Fälle möglich. Es können z. B. mehrere Verbindungen der Komponenten existieren und diese Verbindungen können nun weiter ganz oder teilweise in einer der Komponenten löslich sein usw.

Diesen unter sich sehr verschiedenen Haupttypen von binären Legierungen entsprechend, haben wir ein recht verschiedenes Verhalten des elektrischen Leitvermögens in Abhängigkeit von der Zusammensetzung zu erwarten. Am einfachsten erledigt sich die erste Gruppe. Das elektrische Leitvermögen liegt bei diesen Legierungen, die ein Gemenge von Kristallen der beiden Bestandteile darstellen, stets unterhalb des Leitvermögens der besser leitenden und oberhalb des Leitvermögens der schlechter leitenden Komponenten. Der Leitwert für eine bestimmte in Volumprozenten angegebene Zusammensetzung berechnet sich aus der Mischungsregel. Die graphische Darstellung des Leitvermögens als Funktion der Volumkonzentration einer Komponente ergibt stets annähernd eine gerade Linie. Eine gleich einfache Gesetzmäßigkeit zeigt der Verlauf des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes bzw. der Leitfähigkeit bei einer solchen Legierung. Auch er läßt sich nach der Mischungsregel berechnen, ist also durchweg nicht sehr verschieden von dem für reine Metalle geltenden Mittelwert 0,0040.

Die Hauptrepräsentanten solcher mischkristallfreier Legierungen sind die binären Legierungen der Metalle Blei, Zinn, Cadmium und Zink. Die aus diesen Komponenten herstellbaren

Digitized by Google

sechs binären Legierungen sind zuerst von Matthiessen[1]) mit Ausnahme von Pb, Zn untersucht. Diese Messungen zeigten nun schon, daß die beobachteten Werte des Widerstandes einer bestimmten Komposition stets und ausnahmslos etwas kleiner waren, als die Rechnung nach der Mischungsregel ergab. Diese wenn auch nicht große, so doch grundsätzlich stets vorhandene Diskrepanz zwischen Rechnung und Messung hat nun eine Reihe äußerst interessanter Erklärungsversuche zur Folge gehabt, die sich als Ziel setzten, aus dem gegebenen spezifischen Widerstand zweier Metalle, die ohne Mischkristallbildung oder andere Komplikationen ein einfaches Gemenge bilden, den spezifischen Widerstand einer Legierung zu berechnen.

Der erste derartige Versuch, auf den die übrigen Arbeiten weiterbauten, stammt von Guertler[2]), der sich ein Modell einer Legierung ohne Mischkristallbildung konstruierte, indem er sich Würfel aus den beiden Metallen schachbrettartig angeordnet dachte und den Widerstand eines solchen Modelles berechnete. Das bisherige Ergebnis dieser und anderer Arbeiten, besonders von Benedicks[3]) und Lichtenecker[4]), ist in der Hauptsache folgendes[4]):

Der Widerstand W aller Metallegierungen, die keine Komplikationen durch Mischkristallbildung und dergleichen zeigen, liegt für gleiche Volumteile der Komponenten zwischen den Grenzen

$$\frac{w_1 + w_2}{2} > W > \frac{2\,w_1 w_2}{w_1 + w_2},$$

ohne einen dieser Grenzwerte erreichen zu können. Bei beliebigem Mischungsverhältnis der Komponenten, das durch die echten Brüche ϑ_1 und ϑ_2 charakterisiert sei ($\vartheta_1 + \vartheta_2 = 1$), findet man als obere Grenze des Legierungswiderstandes

$$w_o = \vartheta_1 w_1 + \vartheta_2 w_2$$

und als untere Grenze

$$w_u = \frac{w_1 w_2}{\vartheta_2 w_1 + \vartheta_1 w_2}.$$

---

[1]) Matthiessen, Pogg. Annal. **110**, 1860.
[2]) Jahrb. d. Rad. **5**, 17, 1908.
[3]) Jahrb. d. Rad. **13**, 351, 1916; **14**, 470, 1917.
[4]) Phys. Zeitschr. **10**, 1005, 1909; **19**, 374, 1918; **21**, 352, 1920. Jahrb. d. Rad. **14**, 466, 1917.

Digitized by Google

Der Legierungswiderstand für beliebige Volumkonzentration ist somit allgemein weder als lineare Funktion der Leitfähigkeit noch des Widerstandes der Komponenten darstellbar, sondern durch eine Funktion, deren Werte innerhalb der durch diese beiden einfachen Funktionen festgelegten Werte liegt [1]).

Weniger einfach und der theoretischen Behandlung viel schwerer zugänglich sind die Legierungen der zweiten Gruppe mit vollständiger oder teilweiser Mischbarkeit der Komponenten. Die beiden legierten Metalle bilden gemeinsame Kristalle, die man Mischkristalle nennt. Solche Legierungen werden auch als feste Lösungen bezeichnet. Die Bildung von Mischkristallen, auch homopolare Verwandtschaft genannt, beobachtet man hauptsächlich bei Metallen, die in der Anordnung der Elemente im periodischen System einander benachbart sind, und ferner auch dann, wenn die Komponenten hohe Schmelzpunkte haben [2]). In die Gruppe der Metalle mit großer Neigung zur Mischkristallbildung, die Guertler als die strengflüssige Mittelgruppe bezeichnet, und die zum größten Teil durch ihre technischen Eigenschaften ausgezeichnete Legierungen enthält, gehören vor allem die Metalle der Eisen-, Platin- und Kupfergruppe.

Die bisherigen Angaben bezogen sich auf Legierungen im festen Zustande. Flüssige Metalle mischen sich aber auch nicht stets und in jedem Verhältnis miteinander, zum Teil wegen mangelnder Mischbarkeit an sich, zum Teil weil ihre Schmelzpunkte zu weit auseinanderliegen. Letzteres ist z. B. der Fall bei dem System Fe, Hg. Zu den Legierungen dagegen, die sich im flüssigen Zustande unbegrenzt miteinander mischen, gehören vor allem die oben erwähnten Metalle mit großer Neigung zur Mischkristallbildung, außerdem besonders die ganze Reihe der bekannten Quecksilberlegierungen, der Amalgame.

Was nun die elektrische Leitfähigkeit derartiger Mischkristalle bildenden festen Lösungen anbetrifft, so zeigt sich, daß die Leitfähigkeit stets kleiner ist, als für die betreffende Komposition nach der Mischungsregel zu erwarten wäre. Es tritt zu dem berechneten Widerstande stets noch ein annähernd temperaturkonstanter Zusatz-

[1]) Zu erwähnen ist noch eine weitere Behandlung der Frage durch Burger, Phys. Zeitschr. 20, 73, 1920, der auch die Form der Begrenzung der die Legierung bildenden Teilchen berücksichtigt.

[2]) Guertler, Zeitschr. f. techn. Physik 1, 176, 1920.

Digitized by Google

widerstand hinzu. Bei geringem Gehalt an einer Komponente, also bei einer verdünnten festen Lösung gilt bei manchen Legierungen recht gut der Satz, daß dieser Zusatzwiderstand für äquivalente Mengen verschiedener gelöster Metalle, also die atomare Leitfähigkeitserniedrigung, gleich ist. Die graphische Darstellung der spezifischen Leitfähigkeit von Mischkristalllegierungen als Funktion der in Volumprozenten gerechneten Zusammensetzung ergibt kettenlinienartige Kurven mit einem an beiden Seiten, d. h. bei geringer Konzentration je einer Komponente, sehr steilen Abfall und einem flachen Minimum in der Mitte. Bei annähernd gleicher Konzentration beider Metalle ändert also ein weiterer Zusatz eines der beiden Metalle die spezifische Leitfähigkeit nur noch wenig.

Der bei den Metallen mit Mischkristallbildung auftretende Zusatzwiderstand spielt eine sehr wichtige Rolle bei der Frage, ob ein Metall supraleitend wird oder nicht. Während Sn, Cd, Pb, Hg, die keine Neigung zur Mischkristallbildung haben und demgemäß bei Verunreinigung mit einem Metall derselben Gruppe keinen Zusatzwiderstand erhalten, bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt supraleitend werden, behalten Gold, Platin usw., die zur zweiten Gruppe von Legierungen gehören, wegen der stets noch vorhandenen Verunreinigung bei noch so tiefen Temperaturen einen schließlich sich einem Grenzwerte nähernden endlichen Restwiderstand.

Der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion der Zusammensetzung ergibt meist eine Kurve von ähnlicher Gestalt wie die Leitfähigkeit selbst. Einen entsprechenden Verlauf wie die elektrische zeigt im allgemeinen auch die thermische Leitfähigkeit. Geringe Zusätze der einen Komponente bewirken eine bedeutende Abnahme der Wärmeleitfähigkeit, wenn auch verhältnismäßig in geringerem Maße als bei der elektrischen Leitung [1]).

[1]) Eine interessante Sonderstellung nehmen die von Gehlhoff u. Neumeier (Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 876, 1913) untersuchten (Sb, Bi) Legierungen ein. Bei den wismutreichsten dieser Legierungen zeigte sich in der Gegend von -90^0 ein Minimum der Wärmeleitfähigkeit, ähnlich wie oben vom Aluminium erwähnt wurde, während das elektrische Leitvermögen bei denselben Legierungen im gleichen Temperaturgebiet ein Maximum hat, und während die Darstellung von λ bzw. K als Funktion der Zusammensetzung das für eine lückenlose Mischkristallbildung typische Bild ergibt.

Digitized by Google

Einige Worte müssen noch über das elektrische Verhalten flüssiger Metallegierungen gesagt werden. Ein besonders geeignetes Untersuchungsobjekt bilden da die verschiedenen Quecksilberlegierungen, die Amalgame, mit hohem Quecksilbergehalt, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind. Überraschenderweise zeigt sich dabei, daß eine große Anzahl von Amalgamen, so die Blei-, Zink-, Cadmiumamalgame, besser leiten als das reine Quecksilber, während die Legierungen mit den Alkalimetallen schlechter leiten als Quecksilber allein. Dies eigenartige Verhalten flüssiger Legierungen (vgl. S. 42) hat Skaupy [1] veranlaßt, eine Theorie der elektrischen Leitung in flüssigen Legierungen aufzustellen, die neben der Wanderung der negativen Elektronen auch eine Verschiebung der positiven Atomionen, ferner eine höhere Elektronenkonzentration in der Legierung als im reinen Lösungsmittel infolge Dissoziation des gelösten Stoffes annimmt, und schließlich folgerichtig der inneren Reibung der flüssigen Legierung einen wesentlichen Einfluß auf diesen Leitungsmechanismus einräumt. Im allgemeinen sollten also flüssige Legierungen besser leiten als das Lösungsmittel allein, wenn nicht in gewissen Fällen die stark vergrößerte innere Reibung das Gegenteil bewirkte. In der Tat zeigen die Alkaliamalgame eine recht viel größere innere Reibung als reines Quecksilber, während die innere Reibung der Amalgame, die besser leiten als Quecksilber, einen nur wenig höheren Betrag hat als für dieses Metall.

Während so wenigstens ein verheißungsvoller Anfang gemacht zu sein scheint, die elektrische Leitung flüssiger metallischer Lösungen, von bekannten Vorstellungen aus der Theorie der Elektrolytleitung ausgehend, der theoretischen Deutung näher zu bringen, sind wir über die eigenartige starke Vergrößerung des Widerstandes fester metallischer Lösungen noch fast völlig im unklaren. Sowohl die Erklärungsversuche, die auf einen ursächlichen Zusammenhang zwischen Zusatzwiderstand und einer Art innerer Peltierwärme beruhen, wie die von Schenck stammende Annahme, daß in der Legierung eine vermehrte innere Reibung der freien Elektronen eintritt, befriedigen nicht und scheinen unhaltbar.

Ein hoffnungsvoller Ausweg liegt vielleicht in der sinngemäßen Verfolgung der bei reinen Metallen wohl zweifellos vor-

[1] Phys. Zeitschr. 21, 597, 1920.

Digitized by Google

liegenden Zusammenhänge zwischen elektrischem Widerstand und Atomfrequenz des leitenden Körpers. Man könnte sich etwa vorstellen, wenn man an die Modelle denkt, die sich Stark, Wien und andere von dem Mechanismus der elektrischen Leitung gemacht haben, daß im reinen Metall die in regelmäßig gebauten Raumgittern angeordneten Atome den Elektronen eine durch Atomfrequenz bzw. Atomamplitude wesentlich bestimmte verhältnismäßig gute Passierbarkeit darbieten. Die Schwingungen der unter sich gleichartigen Atome erfolgen mit großer Gleichmäßigkeit. Durch kleine Beimengungen fremder Atome wird diese Regelmäßigkeit gestört, die Atomfrequenz geändert, und zwar wird im allgemeinen bei gleichzeitiger Erhöhung der Härte eine Vergrößerung der Frequenz eintreten. March[1]) denkt sich eine solche Frequenzsteigerung als Folge von Mischkristallbildung folgendermaßen zustande gekommen. Wenn die Atome zweier Metalle A und B sich so zueinander verhalten, daß zwischen A und B eine größere Neigung besteht, in engen Verband überzugehen, also Mischkristalle zu bilden, als zwischen den Atomen von A bzw. B untereinander, so wird die Ursache davon die sein, daß die Bindung $A—B$ fester ist als eine Bindung $A—A$ bzw. $B—B$. Die festere Bindung bedingt aber eine größere Frequenz. Ob man sich nun vorstellt, daß die vergrößerte Frequenz die Zahl der Zusammenstöße erhöht, d. h. die freie Weglänge verkleinert und so den Widerstand vergrößert, oder ob man richtiger, wie March es tut, die Elektronenkonzentration in Zusammenhang mit der Frequenz bringt, läßt sich noch nicht entscheiden. Benedicks vergleicht die Wirkung eines fremden Atoms mit dem Eindringen eines Sandkorns in eine sonst glatt laufende Maschine. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Betrachtung, die Benedicks[2]) weiterhin über die leichte Parallelverschiebung der Kristallite in einem sehr reinen Metall anstellt, die begleitet ist von geringer Härte und guter Leitfähigkeit. Bei der geringsten Beimengung hört diese Translationsmöglichkeit auf und die Härte nimmt zu. Sehr gut paßt auch zu diesem Bilde die Beobachtung, daß jedenfalls sehr oft ein fremder Zusatz den Widerstand eines festen Metalles relativ viel mehr vergrößert als den des flüssigen.

[1]) March, Ann. d. Phys. 49, 710, 1916.
[2]) Benedicks, Jahrb. d. Rad. 13, 351, 1916.

Digitized by Google

Eine Entscheidung über die Zulässigkeit dieser verschiedenen Ansichten, die vorläufig nur mehr die Tatsache des additiven Widerstandes bei Mischkristallbildung anschaulich deuten wollen, kann nur auf Grund von viel reicherem Beobachtungsmaterial getroffen werden, als uns bis jetzt zur Verfügung steht.

Der Verlauf des Temperaturkoeffizienten der Mischkristalle bildenden Legierungen als Funktion der Zusammensetzung ist ähnlich dem der Leitfähigkeit, also durchschnittlich nur klein. Die bekannten Widerstandslegierungen Manganin, Konstantan usw. sind hierfür ein Beispiel.

Die dritte Art von Legierungen bilden diejenigen, bei denen Kristalle sich bilden, die ganz neuartig sind, und die deshalb als chemische Verbindungen der Komponenten zu betrachten sind. Besonders die Elemente im periodischen System, die weit auseinanderstehen, neigen zur Bildung solcher Metallverbindungen. Derartige Legierungen erinnern oft schon stark an Verbindungen von Metallen mit Nichtmetallen, die metallischen Eigenschaften treten zurück. Dies zeigt sich häufig in außerordentlicher Sprödigkeit und Pulverisierbarkeit der Legierung, wie z. B. bei der im atomaren Verhältnis der Komponenten legierten Metallverbindung SbCd[1]). Wie nach dem Gesagten zu erwarten ist, ist die elektrische Leitfähigkeit der dieser Gruppe angehörigen Legierungen von vornherein nicht vorauszusehen und zeigt manche Absonderlichkeiten. Durchweg ist das Leitvermögen nur gering. Sehr kompliziert werden die Verhältnisse noch durch den Umstand, daß oft mehrere Verbindungen gleichzeitig auftreten und daß solche Verbindungen sich in der einen Komponente lösen können usw. Im letzteren Fall gelten die für diese Gruppe aufgestellten Regeln. Zu diesen Mischtypen, die wieder ausgesprochenen Metallcharakter zeigen, gehören viele Nutzlegierungen.

Metallverbindungen mit Nichtmetallen. (Die variablen Leiter.)

Die zuletzt in der Gruppe der Legierungen aufgeführten Metallverbindungen, als deren typischer Repräsentant die Verbindung SbCd[1]) erscheint, bilden den Übergang zu einer Art

[1]) Elektrisches und thermisches Leitvermögen der Legierungsreihe Sb—Cd, speziell der Verbindung Sb, wurde z. B. von Eucken und Gehlhoff untersucht (Verh. d. D. Phys. Ges. 14, 169, 1912).

Digitized by Google

von metallischen Leitern, die meist als Halbleiter oder auch variable Leiter bezeichnet werden. Die variablen Leiter leiten durchweg viel schlechter als die reinen Metalle. Ihre Leitfähigkeit ist meist außerordentlich mit der Temperatur veränderlich, und zwar ist der Temperaturkoeffizient nicht nur der Größe, sondern auch dem Vorzeichen nach mit der Temperatur veränderlich. Als typisch muß man den Fall ansehen, daß bei sehr tiefen Temperaturen der Widerstand sehr groß ist, dann bei steigender Temperatur ein Minimum durchläuft und schließlich bei noch höheren Temperaturen wieder ansteigt. Unter Umständen tritt dann bei sehr hohen Temperaturen neben die metallische noch eine elektrolytische Leitung. Das Widerstandsminimum liegt bei den einzelnen Stoffen sehr verschieden, bei den einen bei tiefen, bei den anderen bei hohen Temperaturen und ist zum Teil überhaupt noch nicht gefunden.

Zur Illustrierung, wie sehr z. B. die Metallverbindung SbCd von ihren Komponenten in bezug auf ihre elektrischen und thermischen Eigenschaften abweicht, sei angeführt[1]), daß das Verhältnis des thermischen Leitvermögens des reinen Cadmiums zu dem der Verbindung SbCd 77,5, das des elektrischen Leitvermögens 6645 bei 0° ist. Das elektrische Leitvermögen von SbCd ist nur 30mal größer als das der bestleitenden Schwefelsäure.

Außer derartigen, eine Zwischenstufe bildenden Verbindungen von Metallen untereinander, rechnet man zu den variablen Leitern eine Reihe von Elementen mit halbmetallischem Charakter, wie Kohle, Silicium, Titan, Zirkon, Bor, Tellur; ferner eine große Zahl, wenn nicht alle Metalloxyde und -sulfide. Eine scharfe Grenze gegen die eigentlichen Metalle einerseits und die elektrolytisch leitenden Stoffe andererseits ist kaum zu ziehen.

Welche Stoffe ihrer Natur nach zu den variablen Leitern zu rechnen sind, macht Koenigsberger[2]), dessen Forschungen wir einen großen Teil unserer Kenntnis dieser Leiterklasse zu verdanken haben, auf folgende Weise verständlich. Die variablen Leiter besitzen durchweg eine geringe elektrische Leitfähigkeit. Es ist also in ihnen die Zahl der für den Elektrizitätstransport in Frage kommenden von den Stoffatomen abgespaltenen Elektronen nur gering. Halbleiter werden erstens also diejenigen

[1]) Eucken u. Gehlhoff, l. c.
[2]) Koenigsberger, Jahrb. d. Rad. 11, 84, 1914.

Digitized by Google

Substanzen sein, die Atome von einer Elektronenaffinität enthalten größer als bei den Metallen, die demnach weniger elektropositiv sind als die Metalle, aber keine so starke Elektronenaffinität besitzen wie die eigentlich elektronegativen Elemente. Solche Stoffe sind: Si, Ti, Zr, B, Te.

Ferner werden Verbindungen stark elektropositiver Elemente, also besonders der Schwer- und Edelmetalle, mit schwach elektronegativen Elementen, also z. B. O und S, bei denen also das elektronegative Element nicht stark genug erscheint, dies Freiwerden von Elektronen aus dem Metall ganz zu verhindern, in diese Klasse zu rechnen sein. Ähnlich läßt sich auch die Hierhergehörigkeit mancher Verbindungen von Metallen untereinander deuten, wenn die eine Komponente schwach elektropositiv ist, wie z. B. Sb in SbCd.

Den eigenartigen Verlauf des Widerstandes der Halbleiter deutet Koenigsberger ferner dadurch, daß er bei den variablen Leitern eine stark mit der Temperatur veränderliche Elektronenzahl annimmt. Nach Koenigsbergers Theorie setzt sich der Ausdruck für den Widerstand eines variablen Leiters aus zwei Teilen zusammen. Der eine Teil, $N = N_0 e^{-\frac{q}{T}}$, enthält die Abhängigkeit der Elektronenzahl N, der die elektrische Leitfähigkeit proportional sein soll, von der Temperatur und der Dissoziationswärme q der Elektronen. Der zweite Teil enthält einfach die empirische Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur, $w_t = w_0(1 + \alpha t + \beta t^2)$, wie sie aus den Messungen an reinen Metallen innerhalb weiter Grenzen gegeben ist. Koenigsberger setzt also

$$w = w_0(1 + \alpha t + \beta t^2)\, e^{-q\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)}$$

oder

$$w = w_0(1 + \alpha t + \beta t^2)\, e^{-\frac{qt}{(t + 273)\,273}}.$$

Dieser Ausdruck nimmt bei tiefen Temperaturen sehr große Werte an und nähert sich für hohe Temperaturen der Form $w_1 = w_0(1 + \alpha t + \beta t^2)$.

Früher glaubte man, daß auch der Widerstand der reinen Metalle sich unter der Annahme, daß bei ihnen q sehr klein sei, dieser Formel fügen würde. Das bei den variablen Leitern meist bei nicht sehr tiefen, oft sogar bei hohen Temperaturen fest-

Digitized by Google

gestellte Widerstandsminimum müßte demnach bei den Metallen bei sehr tiefen Temperaturen liegen. Doch ist durch die Untersuchungen von Kamerlingh Onnes diese Ansicht endgültig widerlegt worden.

Auf weitere Modifikationen der Theorie der elektrischen Leitung in variablen Leitern kann hier nicht eingegangen werden[1]). Erwähnt sei nur, daß Koenigsberger entsprechend den neuen Wegen, die die Theorie der Leitung in reinen Metallen neuerdings einzuschlagen sucht, versucht hat, seine Theorie im gleichen Sinne, also mit Heranziehung quantentheoretischer Vorstellungen, auszubauen[2]). Von einer wirklich umfassenden theoretischen Deutung der elektrischen Eigenschaften der Halbleiter kann man jedenfalls bis jetzt nicht sprechen.

Anschließend seien noch einige Zahlenangaben über das Leitvermögen variabler Leiter beigefügt.

Tabelle 8[3]).

	Spezifischer Widerstand bei 0^0.	Temperatur des Widerstandsminimums
Silicium	0,094	—
Titan	0,000 36	$+ 150^0$
Pyrit	0,024	etwa 0^0
Bleiglanz	0,002 4	—
Magnetit	0,008 6	$+ 220^0$
SbCd	0,05	—
Cu	0,000 016	—
Bi	0,000 11	—

Die Wärmeleitung der variablen Leiter ist, wie zu erwarten, beträchtlich kleiner als bei den Metallen. Sie nähert sich den Werten bei kristallisierten Nichtleitern. Während für die elektrische Leitfähigkeit der Halbleiter so ziemlich alle Werte zwischen der Leitfähigkeit der schlechtstleitenden Metalle bis herab zur verschwindenden Leitfähigkeit der Isolatoren sich vor-

[1]) Vgl. Weissenberger, Ann. d. Phys. 49, 481, 1916.
[2]) Koenigsberger, Jahrb. d. Rad. 11, 84, 1914.
[3]) Nach Bädeker, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern, S. 31.

Digitized by Google

finden, bewegt sich die Wärmeleitfähigkeit in ziemlich engen Grenzen. Die Folge ist, daß der Wert des Leitverhältnisses $\frac{\lambda}{K}$ um so größere und vom Wert für Metalle um so mehr abweichende Zahlen ergibt, je schlechter die elektrische Leitfähigkeit wird. Folgende Tabelle nach Koenigsberger gibt davon ein Bild.

Tabelle 9.

	$\frac{\lambda}{K} \cdot 10^{-10}$
Metalle	etwa 7
Graphit	1 180
Silicium	68 000
Eisenglanz	73 000
SbCd	590

Dies Verhalten der Halbleiter kann nicht überraschen, wenn man bedenkt, daß bei ihnen wohl zum größten Teil die Wärmeleitung allein Sache der Atome ist wie bei nichtleitenden Kristallen. Das Wiedemann-Franzsche Gesetz hat nur einen Sinn für Stoffe, deren Wärmeleitung in engster Verknüpfung mit den Vorgängen steht, die die Elektrizitätsleitung vermitteln (vgl. S. 50).

Zweites Kapitel.

Die thermoelektrischen Erscheinungen.

Das Ziel der bisherigen Betrachtungen war, einen Überblick über die Größe der elektrischen Leitfähigkeit der metallisch leitenden Substanzen und die Abhängigkeit dieser Leitfähigkeit von äußeren gegebenen Verhältnissen zu geben. Gleichzeitig haben wir versucht, einen Einblick in den Mechanismus der elektrischen Leitung überhaupt zu tun und haben gesehen, wie die theoretische Spekulation gearbeitet hat, um die Bilder, die man sich von diesem Leitungsmechanismus machen kann, in Einklang mit den empirisch festgelegten Tatsachen zu bringen.

Der wichtigste und größte Teil der Aufgabe dieses Heftchens ist damit erledigt. Der Rest des noch zur Verfügung stehenden

Digitized by Google

Raumes soll benutzt werden, um eine knappe Zusammenstellung der eigentlichen „Erscheinungen“ in metallischen Leitern zu geben, der Erscheinungen, die beim Zusammenwirken elektrischer, magnetischer und thermischer Einflüsse in Metallen auftreten und die kurz als thermoelektrische, thermogalvanische und thermomagnetische Effekte zusammengefaßt werden. Die Darstellung kann um so kürzer ausfallen, als auf diesem Gebiete in den letzten Jahren, in denen keine Gesamtdarstellungen dieser Effekte veröffentlicht sind, weittragende Fortschritte kaum gemacht sind, und die auch auf diesem Gebiete niemals ruhende Forscherarbeit sich mehr mit der Vervollständigung des Beobachtungsmaterials befaßt hat.

Zur Klasse der thermoelektrischen Erscheinungen wurden bisher allgemein die folgenden drei Effekte gerechnet:

1. Die Potentialdifferenz, die sich an den Enden zweier verschiedenartiger metallischer Leiter herausbildet, wenn die beiden Leiter sich berühren und die Berührungsstelle eine andere Temperatur hat als die beiden freien Enden. Diese thermoelektrische Spannung wird die Ursache eines stationären thermoelektrischen Stromes, wenn die freien Enden sich ebenfalls berühren und die beiden Berührungsstellen ständig auf verschiedenen Temperaturen gehalten werden (Seebeck 1821).

2. Der als Peltiereffekt bezeichnete inverse Effekt des Seebeckphänomens, daß nämlich ein in einem aus zwei verschiedenen Metallen gebildeten ursprünglich ganz gleichmäßig temperierten Leiterkreise fließender Strom an den beiden Berührungsstellen eine Temperaturdifferenz erzeugt. Es wird also — abgesehen von der Jouleschen Wärme — an der einen Berührungsstelle Wärme abgegeben, an der anderen aufgenommen.

3. Der im Gegensatz zu dem Seebeck- und Peltiereffekt in einem homogenen Leiter, in dem ein Temperaturgefälle besteht, auftretende Thomsoneffekt, der darin besteht, daß in jedem Volumelement des homogenen Leiters eine gewisse — wiederum abgesehen von der Jouleschen Wärme — Wärmemenge entsteht oder verschwindet.

Schon aus Symmetriegründen liegt es nahe, außer diesen drei Effekten, den beiden Heterogeneffekten, die zueinander invers sind, und dem einen Homogeneffekt einen vierten, den

Digitized by Google

zum Thomsoneffekt inversen Effekt zu vermuten, der darin bestehen müßte, daß in einem homogenen Leiter, in dem ein Temperaturgefälle vorhanden ist, Potentialdifferenzen auftreten. Doch hat schon 1851 Magnus gezeigt, daß derartige Erscheinungen in einem völlig homogenen Leiter, z. B. Quecksilber, nicht auftraten. Die hin und wieder beobachtete Abweichung von diesem Gesetz von Magnus wurde meistens zwanglos auf Inhomogenitäten des Materials zurückgeführt.

Ehe wir die in den letzten Jahren von Benedicks unternommenen Arbeiten betrachten, die eine Widerlegung des Satzes von Magnus und einen Existenzbeweis einer Art inversen Thomseneffektes zum Ziele haben, wollen wir uns eine kurze Übersicht verschaffen über die Vorstellungen, die man sich von dem Zusammenhang und der Natur der drei thermoelektrischen Effekte bisher gemacht hat.

Da in einem geschlossenen, nach außen gegen Wärmeverluste völlig geschützten, aus zwei verschiedenen metallischen Leitern zusammengesetzten Thermoelement nur wechselseitige Umsetzungen von elektrischer und Wärmeenergie möglich sind, müssen ganz allgemein die Hauptsätze der Thermodynamik anwendbar sein. Aus diesen müssen sich Beziehungen zwischen den verschiedenen Effekten ergeben, die zahlenmäßig genau mit der Beobachtung übereinstimmen. Dieser Weg ist zuerst von W. Thomson beschritten worden.

Die Anwendung des ersten Hauptsatzes fordert, daß die von einer thermoelektrischen Spannung E geleistete Arbeit äquivalent sein muß der algebraischen Summe der gesamten Peltier- und Thomsonwärmen. Denken wir uns die Elektrizitätsmenge 1 transportiert, so wird

$$E = \Pi_1 - \Pi_2 + \int_{t_1}^{t_2} \sigma_1 \, dt - \int_{t_1}^{t_2} \sigma_2 \, dt,$$

wo Π_1 bzw. Π_2 die an den beiden Berührungsstellen mit den Temperaturen t_1 und t_2 bei der Stromstärke 1 in der Zeiteinheit entstehenden Peltierwärmen bedeuten, σ_1 und σ_2 die beim Temperaturgefälle 1, der Stromstärke 1 in der Zeiteinheit pro Volumeinheit entstehenden Thomsonwärmen.

Mit Zuhilfenahme des zweiten Hauptsatzes und unter der Voraussetzung, daß die Wärmeleitung und die Stromwärme ohne

Digitized by Google

Einfluß auf die thermoelektrischen Effekte wären, mit anderen Worten unter der Voraussetzung der Reversibilität, leitete W. Thomson, von dieser Grundgleichung ausgehend, noch folgende Formel ab, die in Verbindung mit der Differentialform des vorigen Ausdrucks

$$e_{12} = \frac{d\Pi_{12}}{dt} - \sigma_1 - \sigma_2$$

die energetischen Beziehungen der drei Effekte untereinander eindeutig bestimmt:

$$e_{12} = \frac{\Pi}{T},$$

$$\frac{de_{12}}{dT} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T}.$$

Hier bedeutet e die thermoelektrische Spannung — kurz meist als Thermokraft bezeichnet —, die zwischen den Metallen 1 und 2 bei einer Temperaturdifferenz von einem Grad der beiden Berührungsstellen auftritt.

Es sind häufig Prüfungen dieser Thomsonschen Formeln in bezug auf Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen vorgenommen worden[1]). Wenn man die Schwierigkeit der genauen Bestimmung der meist nur sehr kleinen Größen berücksichtigt, die besonders bei Messung der Thomsonkoeffizienten oft sehr hervortreten, so muß man wohl sagen, daß bei den meisten Beobachtungen die Übereinstimmung zwischen den gemessenen Werten und denen, die die Thomsonschen Formeln ergeben, ausreichend erscheint. Allerdings sind derartige Messungen von e, Π und σ, die natürlich stets am gleichen Material vorgenommen werden müssen, noch nicht in genügender Anzahl und vor allem nicht in ausreichend weiten Temperaturintervallen vorgenommen, um ein abschließendes Urteil geben zu können. Eine Erklärung tatsächlich und regelmäßig auftretender Abweichungen, die noch keineswegs sicher sind, würde die Existenz des bereits oben angedeuteten vierten thermoelektrischen Effektes ergeben,

Sehr interessant scheint in diesem Zusammenhang auch eine Prüfung der Thomsonschen thermodynamischen Sätze an

[1]) Vgl. z. B. Borelius, Ann. d. Phys. 56, 389, 1918.

Digitized by Google

variablen Leitern von Gottstein[1]). Gottstein findet, daß die Übereinstimmung der Sätze mit dem Experiment bei variablen Leitern etwa von der gleichen Größenordnung ist wie bei den reinen Metallen, d. h. die Beziehung $e = \frac{\Pi}{T}$ ist auf etwa 5 Proz. erfüllt, dagegen die Beziehung $\frac{de}{dT} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T}$ weniger gut. Dies Ergebnis ist deshalb so auffallend, weil bei den variablen Leitern die Wärmeleitung, die als irreversibler Vorgang als hauptsächlichste Ursache des Versagens der Thomsonschen Sätze in Frage kommen könnte, relativ viel größer ist als bei den Metallen. Dies zeigen ja die viel größeren Werte für $\frac{\lambda}{K}$ deutlich. Dieser Befund scheint dafür zu sprechen, daß nicht Irreversibilität infolge Wärmeleitung die Ursache der beobachteten Abweichungen ist. Gottstein zieht daraus den Schluß, daß entweder die thermodynamischen Beziehungen streng erfüllt sind, und die Abweichungen auf Fehlerquellen beruhen, oder daß ein noch unbekannter Effekt mit im Spiele ist.

Für die experimentelle Prüfung wichtig sind einige einfache Folgerungen, die man aus obigen Gleichungen ziehen kann.

1. $\Pi = 0$ für $e = 0$, das heißt also, daß die Peltierwärme verschwinden muß, wenn die Thermokraft gleich Null wird, also die gemäß der meist angenähert gut geltenden Avenariusschen Beziehung

$$E = \alpha t + \beta t^2$$

dargestellte thermoelektrische Spannung ein Maximum hat, das durch $t = -\frac{\alpha}{\beta}$ gegeben ist.

2. $e = \frac{dE}{dT} \sim \Pi$. Der Proportionalitätsfaktor ist die reziproke absolute Temperatur. Also wird mit Zuhilfenahme der Avenariusschen Beziehung $\alpha + \beta t = \frac{\Pi}{t + 273}$.

3. Ebenso folgt aus $\frac{de}{dT} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T}$, $\beta = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{273 + t}$. Da $\frac{de}{dT} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T}$ ist, so ergibt sich, daß das Vorhandensein des

[1]) Gottstein, Ann. d. Phys. 43, 1079, 1914.

Digitized by Google

Thomsoneffektes als unmittelbar verknüpft erscheint mit der Tatsache, daß im allgemeinen $\frac{de}{dT} \neq 0$, also $\frac{dE}{dT}$ nicht konstant ist. Das Suchen nach einer Erklärung für diesen experimentellen Befund hat gerade zur Entdeckung des Thomsoneffektes geführt.

1. Zusammenstellung einiger Beobachtungsdaten.

Koeffizienten α und β der Thermokraft $e = \alpha + \beta t$ einiger Metalle, Legierungen und variablen Leiter in 10^{-6} Volt.

Tabelle 10.

	α	β	Gemessen gegen Blei
Na	— 4,4	— 0,021	182^0 bis 173^0
K	— 11,6	— 0,025	0 „ 100
Cu	+ 2,8	+ 0,0080	0 „ 200
Ag	+ 2,3	+ 0,0076	
Mg	— 0,12	+ 0,0020	
Zn	+ 2,5	+ 0,016	
Hg	— 3,17	— 0,0173	
Al	— 0,50	+ 0,0017	
Pb	—	—	—
Sn	— 0,17	+ 0,0020	0 „ 200
Bi	— 45,5	— 0,60	0 „ 70 ⊥ zur Achse
Bi	— 127,4	— 0,70	0 „ 70 ∥ „ „
Sb	+ 26,4	—	0 ⊥ „ „
Sb	+ 22,6	—	∥ „ „
Fe	+ 13,4	— 0,030	0 „ 200
Ni	— 23,3	— 0,008	0 „ 250
Pt	— 3,0	— 0,021	0 „ 200
Ir	+ 3,2	— 0,008	0 „ 500
Konstantan	— 34,3	— 0,060	0 „ 250
Manganin	— 1,7	+ 0,0028	0 „ 100 gegen Cu
Ge[1])	— 380	—	20 „ 140 gegen Cu
C	— 5,3	—	als Graphit
Si	— 608 u. + 587	—	Höchstwerte gegen Cu
Te	+ 163	—	—
Pyrit	— 129	—	bei etwa 50^0 gegen Cu
Molybdänglanz	— 727	—	
Cu_2O	+ 500	—	

[1]) Nach Benedicks, vgl. S. 7.

Digitized by Google

Bei diesen hauptsächlich aus Bädecker, Die elektrischen Erscheinungen usw., entnommenen Zahlen ist folgende Vorzeichenregel zu beachten. Das Metall *A* ist gegen *B* positiv, wenn an der kalten Berührungsstelle der thermoelektrische Strom von *A* nach *B* fließt.

Ebenso wie die elektrische Leitfähigkeit der Metalle von den äußeren Bedingungen an Temperatur, Druck usw. abhängt, werden die Thermokräfte durch jede Änderung im Gefüge des Metalles weitgehend beeinflußt. Der Einfluß des Druckes auf die Thermokraft geht aus folgenden Zahlen[1]) hervor, die die Thermokraft des gedrückten Metalles gegen das ungedrückte pro kg/qcm in 10^{-12} Volt angeben.

Tabelle 11.

Mg	− 8,0	Pb	+ 5,6	Konstantan . .	+ 31,1
Manganin . . .	− 8,5	Ag	+ 8,7	Cd	+ 36,3
Sn	− 0,95	Ni	+ 9,6	Zn	+ 40
Al	− 0,59	Fe	+ 12,5	Hg	+ 234
Cu	+ 3,2	Pt	+ 18,6	Bi	+ 707
Au	+ 4,6	Pd	+ 23,7		

Das positive Vorzeichen bedeutet, daß an der wärmeren Berührungsstelle der Strom vom nichtgedrückten zum gedrückten Metall fließt.

Ähnliche Beeinflussungen der Thermokraft werden durch Zug, Torsion, Härtung usw., überhaupt jede Änderung der Struktur ausgeübt.

Für die Thermoelektrizität der Legierungen gelten ganz ähnliche Regeln wie für die elektrische Leitfähigkeit (vgl. S. 52 f.):

1. Legierungen ohne Mischkristallbildung haben Thermokräfte, die sich nach der Mischungsregel annähernd richtig berechnen lassen.

2. Legierungen mit Mischkristallbildung zeigen für den Kurvenverlauf, der die Thermokraft als Funktion der Zusammensetzung darstellt, entsprechende Gesetzmäßigkeiten, wie sie bei der elektrischen Leitfähigkeit gefunden wurden. Die Kurven zeigen kettenlinienartigen Verlauf. Es sei noch erwähnt, daß neuerdings Borelius[2]) bei mischkristallbildenden Legierungen

[1]) Wagner, Ann. d. Phys. **27**, 955, 1908.
[2]) Borelius, Ann. d. Phys. **53**, 615, 1917.

Digitized by Google

folgendes Resultat fand: Die Thermokräfte (und Peltierwärmen) lassen sich bei mischkristallbildenden Legierungen in ihrer Abhängigkeit von der in Atomprozenten gemessenen Konzentration durch Kurven darstellen, die aus nahe geradlinigen Stücken bestehen. Die Schnittpunkte dieser Linien liegen an Stellen, wo die Atomprozente der Komponenten zueinander in einfachen Verhältnissen stehen. Eine von Sedström[1]) angestellte Untersuchung, die eine ähnliche Gesetzmäßigkeit für thermische und elektrische Leitfähigkeit metallischer Lösungen nachweisen wollte, ergab kein klares Resultat.

3. Für Metallverbindungen gilt das bei der elektrischen Leitfähigkeit Gesagte.

Peltierwärme einiger Metallkombinationen.

Die an der Berührungsstelle zweier Metalle beim Durchgang von i Ampere in τ Sekunden entwickelte Wärmemenge beträgt

$$W_\Pi = \Pi i \tau.$$

Tabelle 12 (nach Bädeker).

	Π in 10^{-3} Kalorien pro Coulomb	$\frac{dE}{dT}$ in 10^{-6} Volt bei 0^0
Cu—Ag	0,137	2,12
Cu—Ni	1,9	27
Fe—Konstantan	3,4	47
Pb—Konstantan	1,9	27

Die Proportionalität von $\frac{dE}{dT}$ und Π tritt deutlich hervor.

Thomsonkoeffizienten einiger Metalle (nach Bädeker).

Die in einem Kubikzentimeter eines Leiters beim Temperaturgefälle $\frac{dt}{dx}$ vom Strome i in der Zeit τ erzeugte Thomsonwärme ist gegeben durch

$$W_\sigma = \sigma \frac{dt}{dx} i \tau.$$

[1]) Sedström, Ann. d. Phys. 59, 134, 1919.

Digitized by Google

Tabelle 13.

	σ in 10^{-6} Kalorien pro Coulomb	t in C^0
Cu	+ 0,22	− 100
	+ 0,38	0
	+ 0,48	+ 100
Ag	+ 0,82	+ 100
	+ 1,18	+ 500
Hg	− 1,62	+ 50
	− 2,50	+ 150
Pt	− 2,25	− 50
	− 2,18	0
	− 2,15	+ 50
	− 2.18	+ 100
Konstantan	− 5,50	0
	− 3,28	+ 400
Fe	− 3,30	+ 100
	− 4,00	+ 200
	− 3,40	+ 300
	− 1,80	+ 400

Im folgenden möge eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten Arbeiten folgen, die ein tieferes Verständnis der thermoelektrischen Effekte und eine theoretische Behandlung derselben zum Ziele haben.

2. Die Heterogeneffekte.

Die Vorstellung, die sich die gaskinetische Elektronentheorie von Drude, Lorentz usw. von der Entstehung der thermoelektrischen Spannung gebildet hat, ist folgende. Die Zahl der freien Elektronen in zwei zu einem Leiterkreise vereinigten Metallen seien verschieden, N_1 bzw. N_2. Sind die beiden Metalle zunächst in ihrer ganzen Ausdehnung auf gleicher Temperatur, so werden zwar im Augenblick der Berührung Elektronen aus dem Metall mit der größeren Elektronenzahl in das andere hineindiffundieren. Es bildet sich infolgedessen eine Potentialdifferenz an der Berührungsstelle, so daß der Diffusionsprozeß bald zum Stillstand kommt. Ist dagegen die eine Berührungsstelle höher temperiert als die andere, so wird an der heißeren Berührungsstelle infolge der stärkeren Wärmebewegung der Elektronen die Diffusion in das zweite Metall stärker sein als an der

Digitized by Google

kalten Berührungsstelle. Die Potentialdifferenzen an den beiden Berührungsstellen sind verschieden. Die Folge ist ein dauernder Elektronenstrom, der an der heißen Berührungsstelle vom Metall 1 nach dem Metall 2 gerichtet ist. Diesem Elektronenstrome entspricht ein umgekehrt gerichteter elektrischer Strom im gewöhnlichen Sinne. Man bezeichnet in diesem Falle das Metall 1 als positiv gegen das Metall 2, d. h. der Koeffizient α in der Formel von Avenarius: $E = \alpha t + \beta t^2$ hat das positive Vorzeichen für die Kombination 1 — 2. Auf Grund dieser Vorstellungen leitet sich für die thermoelektrische Spannung der Ausdruck ab:

$$E = CT \ln \frac{N_1}{N_2}.$$

Der Koeffizient C bestimmt sich bei den einzelnen Autoren zu $\frac{4}{3}\frac{\alpha}{e}$ bzw. (Lorentz) $\frac{2}{3}\frac{\alpha}{c}$, wo $\frac{\alpha}{e}$ die S. 9 angegebene Bedeutung hat.

Die Thermospannung ist hiernach also allein eine Funktion der Elektronenkonzentrationen der beiden Metalle.

Anstatt dieser Formel, die allein auf der Verschiedenheit der Elektronenkonzentrationen und dem daraus resultierenden Diffusionsbestreben der Elektronen aufgebaut ist, glaubten Bädeker[1]) und Krüger[2]) einen anderen Ausdruck einführen zu müssen, in dem statt N_1 und N_2 die Elektronendampfdrucke p_1 und p_2 eingeführt waren. Dem Elektronengas einen Dampfdruck zuzuschreiben, wurde durch die Beobachtungen der Elektronenemission glühender Körper nahegelegt. Diese Änderung in der Anschauungsweise erschien nötig, da die früher mehrfach beobachtete Tatsache, daß die Thermokraft beim Schmelzen eines Metalles sich nicht sprungweise änderte wie die Leitfähigkeit, diese aber ebenso wie die Thermospannung als wesentlich bedingt durch N angesehen wurde, zu Unstimmigkeiten zu führen schien. Doch haben inzwischen Messungen von Koenigsberger und Weiss u. a., dann an ausgedehnterem Material und mit verfeinerter Methode von Karl Siebel[3]) und noch zuletzt von Gehlhoff und Neumeier[4]) einwandfrei bewiesen, daß doch die Thermo-

[1]) Bädeker, Die elektrischen Erscheinungen usw., S. 90.
[2]) Krüger, Phys. Zeitschr. 11, 800, 1910.
[3]) K. Siebel, Dissertation Kiel 1914.
[4]) Gehlhoff u. Neumeier, Verhandl. d. D. Phys. Ges. 21, 201, 1919.

Digitized by Google

kraft beim Schmelzen eines Metalles einen Sprung von oft mehreren Mikrovolt zeigt. Den Sprung der Thermokraft beim Schmelzen eines Metalles kann man auffassen als das Auftreten einer Thermokraft zwischen festem und flüssigem Metall. Und zwar zeigt die Beobachtung, daß dieser hypothetische Zusatzstrom in der Regel vom flüssigen zum festen Teil des Metalles fließt. Unter der Voraussetzung, daß bei konstanter Temperatur die Anzahl der Elektronen im Kubikzentimeter oder auch die von der Maßeinheit des Metalles getragene Elektronenzahl konstant ist, kann man folgern, daß diese Anzahl sich beim Schmelzen eines Metalles gleichmäßig über das durch die plötzliche Ausdehnung zum ursprünglichen Volumen hinzukommende Zusatzvolumen ausbreitet. Die Elektronenzahl, die im festen Metall N im Kubikzentimeter betrug, ist in einem Kubikzentimeter des flüssigen Metalles nur noch $N' = \frac{N}{1+\gamma}$, wenn γ der Volumzuwachs eines Kubikzentimeters beim Schmelzen bedeutet. Die Elektronendichte im flüssigen Metall ist also geringer als im festen. $\frac{dE}{dT} = C \ln \frac{N}{N'}$ wird demnach positiv. Aus dem Volumsprung der in atomarem Verhältnis kombinierten Legierung K—Na berechnete so K. Siebel[1]) den Sprung der Thermokraft dieser Legierung zwischen festem und flüssigem Metall zu $1{,}68 \cdot 10^{-6}$ Volt. Beobachtet wurde $1{,}7 \cdot 10^{-6}$ Volt. Zu bemerken ist übrigens noch, daß die Theorie von Krüger nicht notwendig ein stetiges $\frac{dE}{dT}$ fordert.

Während also diese Einwände gegen die elektronentheoretische Formel für die Thermokraft hinfällig geworden sind, ist eine andere Schwierigkeit noch nicht behoben. Die variablen Leiter, d. h. metallische Leiter mit meist sehr schlechter Leitfähigkeit, also relativ kleiner, aber mit der Temperatur wechselnder Elektronenzahl, haben für die Thermokraft bezogen auf ein bestimmtes Vergleichsmetall bald positives, bald negatives Vorzeichen. Dem müßte also bald eine sehr hohe, bald sehr kleine Elektronenzahl entsprechen.

Eine andere Konsequenz aus der elektronentheoretisch gefolgerten Beziehung zwischen Thermospannung und Elektronen-

[1]) K. Siebel, Ann. d. Phys. 60, 260, 1919.

Digitized by Google

zahl, daß nämlich Stoffe mit geringer Elektronenzahl eine hohe Thermokraft, absolut genommen, gegen ein bestimmtes Vergleichsmetall haben müssen, ist dagegen durchweg erfüllt. Da Stoffe mit geringer Elektronenzahl auch ein schlechtes elektrisches Leitvermögen besitzen müssen, so läßt sich ein Parallelgehen von hohem spezifischen Widerstand mit großer Thermokraft allgemein voraussehen. Diese Forderung scheint qualitativ stets erfüllt zu sein [1]). Ein recht geeignetes Objekt zum Studium dieser von der Theorie geforderten Zusammenhänge zwischen elektrischem Widerstand eines Leiters und seiner Thermokraft bietet eine merkwürdige von Bädeker eingeführte Gruppe variabler Leiter, nämlich Kupferjodür, das in verschieden starkem Maße freies Jod aufgenommen hat. So beobachtete Bädeker, daß durch Jodaufnahme der Widerstand einer Kupferjodürschicht von 615000 auf 3736 Ohm fiel, und gleichzeitig die Thermokraft von $589 . 10^{-6}$ Volt auf $200 . 10^{-6}$ Volt. Die von der gaskinetischen Theorie geforderte Parallelität von Thermokraft und elektrischer Leitfähigkeit ist gut erfüllt.

Gewisse wichtige Beziehungen lassen sich zwischen Thermokraft und Temperatur im Gebiete tiefer Temperaturen feststellen. Durch die großen mit dem Namen Kamerlingh Onnes verknüpften Fortschritte der letzten Jahre in der Herstellung extrem tiefer Temperaturen ist auch die Frage nach dem Verhalten der Thermokraft einer Metallkombination bei tiefen Temperaturen aktuell geworden. Nach dem Nernstschen dritten Wärmesatz ist zu erwarten, daß der Ausdruck $\frac{\Pi}{T}$, der ja in der Thomsonschen Theorie gleich $\frac{dE}{dT}$ ist, sich für $\lim T = 0$ in der Grenze der Null nähern muß und damit auch die Thermokraft [2]). Tatsächlich haben dahingehende Untersuchungen gezeigt, daß die Thermokräfte, die selbst bei Heliumtemperaturen meist noch beträchtliche Werte haben, bei ganz tiefen Temperaturen gegen Null konvergieren. Doch ist leider vorläufig auch hier das Beobachtungsmaterial bei den tiefsten Temperaturen so gering, daß ein klares Bild noch nicht zu geben ist.

---

[1]) Vgl. A. Weissenberger, Ann. d. Phys. 49, 481, 1916.
[2]) Wietzel, Ann. d. Phys. 43, 605, 1914.

Digitized by Google

Keesom[1]) hat versucht, mit Hilfe moderner quantentheoretischer Anschauungen eine Formel zu finden, die diesem Verhalten von $\frac{dE}{dT}$ bei tiefen Temperaturen Rechnung trägt, indem er die Anwendung der Quantentheorie auf die Zustandsgleichung eines einatomigen idealen Gases auf die freien Elektronen in Metallen überträgt. Während Keesom für hohe Temperaturen, bei denen das Äquipartitionsgesetz der Energie noch gilt, für die Thermokraft die Beziehung findet:

$$\frac{dE}{dT} = 10^{-8} \cdot \frac{k}{e} \ln \frac{V_B}{V_A}$$

(V = Volumen eines Mols des Elektronengases in den Metallen A bzw. B),

die dem oben angeführten Ausdruck von Drude, Lorenz entspricht, liefert seine Theorie für tiefe Temperaturen

$$\frac{dE}{dT} = 10^{-8} \frac{1}{Ne} 2\,b\,T^3 (V_B^2 - V_A^2),$$

also einen Ausdruck, der mit der dritten Potenz von T verschwindet. Qualitativ dürfte ein solcher Verlauf in der Nähe von $T = 0$ mit den Tatsachen im Einklang stehen. Weiterhin gelangt Keesom zu speziellen Formeln für Peltiereffekt und Thomsonwärme bei tiefen und hohen Temperaturen. Er findet, daß die Abnahme des Peltiereffektes bei Annäherung an $T = 0$ mit der vierten Potenz der Temperatur erfolgen muß, wie ja nach dem Vorstehenden infolge $\Pi = T\frac{dE}{dT}$ zu erwarten ist, während der Thomsoneffekt für $T = 0$ mit der dritten Potenz von T verschwindet.

Eine allgemeinere Theorie der Thermoelektrizität hat neuerdings auch Borelius zu geben versucht. Diese Theorie soll nach Besprechung der Thomsonwärme kurz skizziert werden.

3. Die Homogeneffekte.

Die in einem homogenen Leiter entwickelte Thomsonwärme ist gegeben durch

$$W_\sigma = \sigma \frac{dT}{dx} i\tau.$$

Die für die einzelnen Metalle charakteristische Konstante σ wird nach dem Entdecker dieses Effektes als „spezifische Wärme"

[1]) Keesom, Phys. Zeitschr. 1913, S. 670.

Digitized by Google

der Elektrizität betrachtet. Diese Größe kann (vgl. Tabelle 13) positiv und negativ sein. Das Bild, das sich die gaskinetische Elektronentheorie von der Entstehung des Thomsoneffektes macht, ist etwa dieses. Infolge der Abhängigkeit der kinetischen Energie der Elektronen von der Temperatur wird in dem Temperaturgefälle eines Metalles ein Ausgleichsbestreben der Elektronen mit verschiedener Wärmebewegung bestehen. Dieses Ausgleichsbestreben löst elektromotorische Kräfte aus, die diesem Bestreben Widerstand leisten. Wird nun ein elektrischer Strom in der Richtung des Temperaturgefälles geschickt, so muß eine gewisse Arbeit gegen diese elektromotorischen Kräfte geleistet werden. Die Thomsonwärme ist das kalorische Äquivalent dieser verzehrten bzw. produzierten Arbeit, je nach Richtung des Stromes. J. J. Thomson findet unter diesen Gesichtspunkten für die Größe σ

$$\sigma = -\frac{\alpha}{3e}\left(1 - 2T\frac{d\ln N}{dT}\right)$$

$$= \frac{2}{3}\frac{\alpha}{e}T\frac{d}{dT}\ln NT^{-\frac{1}{2}}.$$

Die Abhängigkeit der Elektronenkonzentration N von der Temperatur muß deshalb eingeführt werden, weil unter der Annahme einer von der Temperatur unabhängigen Elektronenzahl nicht zu verstehen wäre, daß σ in verschiedenen Metallen verschieden groß und bald negativ, bald positiv ist.

Eine nähere Betrachtung der gemessenen σ-Werte zeigt, daß dieselben nur ein kleiner Teil des konstanten Gliedes $\frac{\alpha}{3e}$ in obiger Formel sind, und daß näherungsweise $\ln N = \frac{1}{2}\ln T$ + const folgt, also N der Wurzel aus der absoluten Temperatur annähernd proportional ist. Das positive Vorzeichen von σ bedeutet, daß N sich mit der Temperatur etwas schneller ändert als diese, das Umgekehrte ist der Fall bei negativem σ.

Mit Hilfe dieser elektronentheoretischen Formel für die Thomsonwärme, die die Änderung der Elektronenzahl mit der Temperatur enthält, und der für die Thermokraft, die das Verhältnis der Elektronenzahlen angibt, sind wir imstande, zahlenmäßig die Anzahl der freien Elektronen in Metallen für eine bestimmte Temperatur zu berechnen, wenn nur diese Anzahl für ein einziges Metall bei einer bestimmten Temperatur be-

Digitized by Google

kannt ist. Solche Bestimmungen von N führen uns stets zu sehr großen Zahlen. Hier liegt eben eine der Hauptschwierigkeiten der gaskinetischen Elektronentheorie, die diesen zahlreichen freien Elektronen Teilnahme an der Wärmebewegung zuschreibt, andererseits aber nicht zu erklären vermag, daß die spezifische Wärme der Metalle nur Werte erreicht, die einen merklichen Anteil der Elektronen an derselben ausschließt.

Borelius[1]) hat nun neuerdings eine allgemeine Theorie der thermoelektrischen Effekte zu geben versucht, die die Schwierigkeiten der älteren Theorie zu beheben scheint. Borelius schließt an eine Bemerkung von Bohr an, daß die Variationen der Kraftfelder der Atome einen Einfluß auf die thermoelektrischen Größen haben müssen. Borelius sucht nun nachzuweisen, daß der Anteil an den thermoelektrischen Effekten, den nach der gebräuchlichen Annahme unter Voraussetzung starrer, unveränderlicher atomarer Kraftfelder die Variation der mittleren Elektronenenergie, soweit sie von den Bewegungen der Elektronen selbst herrührt, einerseits und die Änderung der Zahl der freien Elektronen andererseits hat, klein ist im Vergleich zu den Wirkungen, die von Änderungen der atomaren Kraftfelder infolge der thermischen Ausdehnung und der Wärmebewegung der Atome herrühren. Wie schon gezeigt, ist die beobachtete Thomsonwärme viel kleiner als das konstante Glied $\frac{\alpha}{3e}$ der unter den Voraussetzungen der gaskinetischen Elektronentheorie abgeleiteten Formel. Das spricht dafür, daß die Energiezunahme pro Grad eines Elektrons bedeutend kleiner anzunehmen ist als α. Borelius zeigt, daß unter der Annahme einer etwa tausendmal kleineren Elektronenenergie im Vergleich zur Atomenergie der Beitrag zur Thomsonwärme aus der Elektronenbewegung verschwindend klein ist und sucht nun andererseits die Thomsonwärme allein auf Änderungen der Kraftfelder zurückzuführen. Die Potentialfunktion $\varphi(x)$ der positiven Atomionen wird so angesetzt, daß in großer Entfernung vom Atom eine anziehende, in unmittelbarer Nähe eine abstoßende Kraft auf ein Elektron ausgeübt wird. Im Abstande a ist das Elektron im Gleichgewicht. Ist nun der halbe Atomabstand l kleiner als a, so werden die Elektronen

[1]) Borelius, Ann. d. Phys. 57, 231, 1918.

Digitized by Google

ihre Gleichgewichtslagen mitten zwischen den Atomen haben, so daß ein einfaches Raumgitter aus Atomen und Elektronen entsteht. Dieser Fall liegt bei den Metallen vor. Wie ist nun die Wirkung der Temperatur auf diese Konfiguration bei einer Temperatursteigerung um 1 Grad? Die Vergrößerung des Atomabstandes um βl, wo β der lineare Ausdehnungskoeffizient ist, hat eine Steigerung der potentiellen Elektronenenergie um $2\beta l \frac{d\varphi(x)}{dx}$ zur Folge, wenn zunächst nur zwei Atome betrachtet werden. Diese Energieänderung gibt zur Thomsonwärme den Beitrag

$$\sigma_1 = \frac{2\beta l \frac{d\varphi}{dx}}{e}.$$

Wird das unbekannte $\varphi(x)$ proportional gesetzt einer nach dem Coulombschen Gesetz berechneten Abstoßung zweier Elektronen im Abstande l, so wird $\frac{d\varphi}{dx} = \varepsilon \cdot \frac{e^2}{l^2}$, wo ε ein Proportionalitätsfaktor ist. Es ergibt sich also $\sigma_1 = \varepsilon \frac{2e\beta}{l}$.

Für $\varepsilon = 0{,}1$ würde σ_1 die Größenordnung der Thomsonwärme des Konstantans erreichen.

Eine weitere Folge der Temperatursteigerung ist die Vergrößerung der Amplituden der Wärmeschwingungen des Atoms. Eine Verschiebung der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage um $\pm\delta$ bewirkt eine mittlere Änderung der potentiellen Elektronenenergie um

$$\Delta u_2 = -2\left(\frac{\varphi(l+\delta)+\varphi(l-\delta)}{2} - \varphi(l)\right)$$

oder angenähert

$$= -2\varphi''\delta^2.$$

Der hieraus entspringende Anteil der Thomsonwärme wird

$$\sigma_2 = -\frac{2\varphi''}{e}\frac{d\delta^2}{dT},$$

d. h. daß σ_2 annähernd proportional der Atomwärme ansteigen muß, da δ^2 der Atomenergie proportional ist. Auch für dieses Glied zeigt Borelius, daß sein Anteil zur Thomsonwärme wahrscheinlich beträchtlich ist. Allgemein stellt sich also der Thomsonkoeffizient nach Borelius dar in der Form:

$$\sigma = D\beta - Ec + F,$$

Digitized by Google

also wesentlich als eine Funktion des linearen Ausdehnungskoeffizienten β und der spezifischen Wärme c. Über F, eine Funktion, die die Wirkung der Elektronenbewegungen berücksichtigen soll und die von vornherein als klein betrachtet wurde, läßt sich nichts Näheres sagen. Borelius läßt deshalb bei der weiteren Prüfung seiner Formel F ganz beiseite. Die Prüfung der gefundenen Beziehung wird nun in der Weise vorgenommen, daß der Verlauf von α und c oberhalb und unterhalb der charakteristischen Temperatur $\beta v = \Theta$, die ja für den Gang dieser Größen mit der Temperatur ausschlaggebend ist, betrachtet wird. Das Resultat ist kurz dies: Zwischen 0,1 Θ und Θ wird die Kurve $\sigma = f(T)$ durch eine Wellenlinie wiedergegeben, die zuerst nach unten, nach der negativen Seite verläuft, und zwar von 0,1 bis 0,5 Θ, dann aber nach oben geht. An den Messungen von Wietzel (l. c.) wird diese Folgerung der Theorie geprüft und gut bestätigt gefunden.

Während die Prüfung der Theorie an den Bestimmungen der Thermokräfte einiger Metalle von Wietzel nur indirekt ist, da Daten über Thomsonwärmen bei tiefen Temperaturen bei der Aufstellung der Theorie kaum vorlagen, hat Borelius neuerdings [1]) nach eigener Methode die Thomsonwärme des Cu bis zu 89° abs. und in einer kürzlich erschienenen Arbeit [2]) die Thomsonwärmen von Ag, Au, Zn, Cd, Sn, Pb und Al gemessen. Borelius legt bei seiner Methode besonderen Wert darauf, die Änderungen des thermischen und elektrischen Leitvermögens des untersuchten Metalles in dem Temperaturgefälle desselben, ferner die an den Zuleitungen auftretenden Peltierwärmen, sowie die Änderungen der Thermokraft der zur Temperaturbestimmung benutzten Thermoelemente mit der Temperatur, also von Größen, die bei der Ermittlung von σ eine Rolle spielen, als Korrektion zu benutzen. Daß diese Korrektionen bei früheren Messungen wohl oft nicht genügend berücksichtigt wurden, sieht Borelius als Hauptursache der bisherigen schlechten Übereinstimmung zwischen den gemessenen Werten von σ und den aus $\sigma_1 - \sigma_2 = T \frac{de_{12}}{dT}$ berechneten an. Messungen bei sehr tiefen Tempera-

[1]) Borelius, Ann. d. Phys. 63, 845, 1920.
[2]) Borelius u. Gunneson, Ann. d. Phys. 65, 520, 1921.

Digitized by Google

turen, die erst eine kritische Prüfung der Boreliusschen Theorie ermöglichen würden, fehlen noch.

Borelius fand für die beobachteten Metalle:

	$T_{abs.}$	σ in 10^{-6} Volt/Grad		$T_{abs.}$	σ in 10^{-6} Volt/Grad
	100	−0,16		250	1,55
	120	0,08	Zn	300	2,6
	140	+0,06		380	5,9
Cu	170	0,31		110	−0,65
	200	0,76		150	0,0
	230	1,10		190	+0,55
	300	1,63	Cd	230	2,7
	400	2,36		300	7,1
	105	−0,10		350	9,3
	120	+0,25		380	9,8
Ag	150	0,55		100	+0,86
	200	0,81		130	0,85
	300	1,31	Sn	200	0,42
	400	1,80		300	−0,07
	100	+0,29		400	0,45
	130	0,71		120	−0,19
	160	0,96		150	0,30
Au	200	1,18	Pb	200	0,45
	300	1,61		300	0,68
	400	2,05		400	0,85
	100	+0,8		260	+0,11
Zn	150	1,1	Al	300	−0,08
	200	1,25		400	0,56

Diese Theorie der Thomsonwärme und ihre Folgerungen sind nun von weittragender Bedeutung für die anderen thermoelektrischen Effekte. Zunächst einmal ergibt sich die reine Reversibilität der gesamten thermoelektrischen Prozesse, da ja kein enger Zusammenhang mit der Wärmeleitung vorhanden ist, sondern die Effekte hauptsächlich durch die Kraftfelder der Atome bestimmt sind. Damit ist nicht nur bedingt, wie in der älteren Theorie, sondern uneingeschränkt die Berechtigung der thermodynamischen Beziehungen

$$\frac{d e_{12}}{d T} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T} \quad \text{und} \quad \Pi_{12} = T e_{12}$$

Digitized by Google

aufgewiesen. Als abgeleitete thermoelektrische Funktion führt Borelius schließlich noch ein: die molekulare Energie der beweglichen Elektrizität

$$U = \int_0^T \sigma dT + U_0,$$

wo U_0 durch die mittlere potentielle Nullpunktsenergie der Elektronen bestimmt ist, ferner die Entropie der beweglichen Elektrizität

$$e = \int_0^T \frac{\sigma}{T} dT,$$

deren Differenz für zwei Metalle die Thermokraft dieser Metalle bedingt, und schließlich die latente Wärme der beweglichen Elektrizität

$$\Pi = T \int_0^T \frac{\sigma}{T} dT,$$

die die Peltierwärme bestimmt.

Thermokraft und Peltierwärme werden hiernach viel weniger einfache Temperaturfunktionen, als nach der Erfahrung zu erwarten wäre. Allgemein kann man wohl sagen, daß die Folgerungen der Boreliusschen Theorie noch keineswegs als feststehende Sätze gelten können noch sollen. Ein neuer Weg ist jedenfalls der Forschung gewiesen, und der weitere Ausbau muß zeigen, ob dieser Weg die Widersprüche, die die ältere Theorie nicht immer zu vermeiden wußte, umgehen kann. Besonders ermutigend erscheint, daß durch die neue Theorie die thermoelektrischen Erscheinungen in engen Zusammenhang mit Größen gebracht werden, die für den Energieinhalt eines Körpers bestimmend sind, so daß auch für das Erscheinungsgebiet der Thermoelektrizität eine Brücke zu den letzten Grundeigenschaften der Stoffe, die ihren wichtigsten Ausdruck in der Eigenfrequenz der Atome finden, geschlagen ist. Einen gleichen Weg haben, wie wir früher sahen, auch die neueren Theorien der elektrischen Leitung in Metallen eingeschlagen.

4. Der vierte thermoelektrische Effekt.

Weniger um die Diskrepanzen zwischen den Werten für die Thomsonwärmen, wie sie das Experiment bzw. die gaskinetische Theorie ergibt, zu beheben, als aus Überlegungen

Digitized by Google

allgemeiner Natur, in denen Symmetriegründe eine große Rolle spielen, hat Benedicks, wie oben schon kurz angedeutet worden, die Existenz eines vierten thermoelektrischen Effektes experimentell nachzuweisen versucht.

Das Resultat dieser sehr umfangreichen Untersuchungen hat Benedicks hauptsächlich niedergelegt in zwei Arbeiten vom Jahre 1918[1]), nachdem schon im Jahre 1916 diesbezügliche Veröffentlichungen erschienen waren[2]). Bei der Wichtigkeit dieser Frage für das ganze Gebiet nicht nur der Thermoelektrizität an sich, sondern auch der vielleicht damit aufs engste verknüpften Frage nach der Ursache der großen Wärmeleitfähigkeit der Metalle sei im folgenden auf den Inhalt der Benedicksschen Arbeiten etwas näher eingegangen.

Benedicks geht davon aus, daß alle Elektronentheorien der metallischen Leitung, die die Grundannahmen der gaskinetischen Elektronentheorie ablehnen, das Wiedemann-Franzsche Gesetz nicht einwandfrei zu deuten vermögen. Die hohe Wärmeleitfähigkeit der Metalle müßte, um diese Schwierigkeit zu umgehen, auf die Existenz von Mikrowirbelströmen im Temperaturgefälle des homogenen Metalles zurückzuführen sein, die, ähnlich wie durch Peltiereffekt im nichthomogenen Leiterkreis der Temperaturausgleich gefördert wird, im homogenen Metall den Wärmetransport unterstützen. Die Frage ist also kurz die: Existiert eine Umkehrung des Thomsoneffektes, eine Umkehrung, die sich zum Thomsoneffekt verhalten müßte wie der Seebeck- zum Peltiereffekt? Ohne zunächst die theoretische Möglichkeit eines solchen Effektes bzw. die Erklärbarkeit der hohen metallischen Wärmeleitung durch denselben näher zu prüfen, hat Benedicks sich das Ziel gesteckt, diesen inversen Thomsoneffekt rein experimentell aufzusuchen. Dieser Nachweis ist ihm anscheinend geglückt. Außerdem aber hat Benedicks einen indirekten Beweis für einen Zusammenhang zwischen elektrothermen Homogeneffekten und metallischer Wärmeleitung mit anscheinendem Erfolg beigebracht. Als Vorversuch zu letzterem wurde nachgewiesen, daß die in einem aus zwei heterogenen Metallen der Länge nach zusammengelöteten Stabe transportierte Wärmemenge größer ist

[1]) Benedicks, Ann. d. Phys. 55, 3 u. 103, 1918.

[2]) Benedicks, Compt. rend. 163, 151, 1916; 165, 391, 426, 1917.

Digitized by Google

als in einem ganz gleichartigen Stabe, in dem statt der Lötung eine isolierende Glimmerschicht liegt. Hieraus schloß Benedicks, daß auch in einem sehr feinen unterteilten homogenen Leiter der Wärmetransport herabgesetzt werden müsse. Das Ergebnis der experimentellen Prüfung, bei der, soweit ersichtlich, alle in Betracht kommenden Fehlerquellen berücksichtigt wurden, ist dieses: Ein Bündel aus isoliertem, fein unterteilten Draht bestehender Leiter besitzt eine merklich geringere Wärmeleitfähigkeit als ein massiver Leiter aus dem gleichen Material mit derselben Querschnittfläche und derselben elektrischen Leitfähigkeit. Bei einem anderen Versuche wickelte Benedicks einen Streifen Platinfolie so auf, daß eine zylindrische Spirale entstand. Wurden die einzelnen Lagen einmal gegeneinander isoliert, das andere Mal in metallischer Berührung gelassen, so wurde im zweiten Falle ein größeres thermisches Leitvermögen beobachtet als im ersten.

Das Ergebnis dieser Versuche, das nach Benedicks eine Deutung der hohen Wärmeleitfähigkeit der guten Elektrizitätsleiter enthält, gibt Veranlassung, einen Zusammenhang zwischen Thomsonwärme, elektrischer und thermischer Leitfähigkeit zu konstruieren.

Die Wärmeleitung setzt sich zusammen aus einem rein thermischen Anteil und aus einem thermoelektrischen. Unter Benutzung der Daten von Radakovits[1]), der schon eine Beziehung zwischen σ und λ aufstellte, zeigt Benedicks, daß tatsächlich bis zu einem gewissen Grade folgende Regeln gelten: Bei den guten Elektrizitätsleitern Ag, Cu, Al usw. hat Ag mit der größten elektrischen Leitfähigkeit auch den größten Thomsonkoeffizienten und das größte λ. Dann folgen entsprechend Cu, Al, Sn und schließlich Pb. Unter den typischen Metallen hat Pb das kleinste λ und gleichzeitig ein verschwindendes σ. Der Anstieg von λ mit wachsendem σ und K ist für diese Reihe von Elementen am stärksten, weniger ausgeprägt für Gruppen anderer Metalle.

Dieser Befund scheint darauf hinzuweisen, daß ein Metall ein um so besserer Leiter der Wärme ist, je größer einerseits seine Thomsonwärme und damit die Thermospannung im Tem-

[1]) Radakovits, Phys. Zeitschr. 8, 505, 1907.

Digitized by Google

peraturgefälle des homogenen Metalles ist, andererseits je größer sein elektrisches Leitvermögen ist, d. h. je stärker die als Folge dieser Thermospannung auftretenden Wirbelströme sich ausbilden können. Das Vorzeichen von σ und damit der Benedicksschen Thermoströme ist für den Wärmetransport gleichgültig.

Auf die Bedeutung dieser Benedicksschen Auffassung vom Wesen der metallischen Wärmeleitung für alle mit dem Wiedemann-Franzschen Gesetz zusammenhängenden Fragen sei hier nur hingewiesen.

Die zweite Serie der Benedicksschen Versuche hatte den direkten Nachweis der im Temperaturgefälle eines homogenen Metalles auftretenden Thermoströme zur Aufgabe. Aus der großen Zahl der mannigfachsten Versuche seien nur einige hervorgehoben. Als sehr wichtig erwies sich bei diesen Versuchen stets, in einem homogenen Leiterkreise ein möglichst schroffes Temperaturgefälle zu erzielen. Dies wurde z. B. dadurch erreicht, daß zwei Glasperlen im Abstande von etwa 0,3 mm um einen Platindraht von 0,1 mm Durchmesser festgeschmolzen wurden. Wenn die eine Glasperle mit einer kleinen Flamme erhitzt wurde, entstand in dem aus Platindraht und hochempfindlichem Galvanometer gebildeten Kreise sehr schnell ein elektrischer Strom. Die entstehenden Spannungen waren von der Größenordnung 10^{-6} Volt. Dieser Versuch sollte beweisen, daß in einem homogenen, überall gleich dicken Leiter Thermoströme entstehen. Besser arbeitet das von Benedicks späterhin eingeführte Drosselprinzip, bei dem das erforderliche schroffe Temperaturgefälle durch eine Einschnürung im homogenen Leiter erreicht wurde, oder einfacher dadurch, daß zwei ungleich temperierte Metalldrähte aus gleichem Material kreuzweise aufeinandergelegt wurden. Die so auftretenden Thermospannungen waren überraschend groß, von der Größenordnung 10^{-3} Volt. Der naheliegende Einwand, daß Strukturverschiedenheiten im Draht für den beobachteten Effekt verantwortlich zu machen seien, glaubt Benedicks dadurch zu widerlegen, daß auch bei sehr dünnem Platindraht in der Glühhitze, wobei sich derartige Spannungen im Material ausgleichen müßten, der Effekt stets eintritt. Als auch sehr wesentlich ist bei derartigen Versuchen zu beachten, daß der Leiter sehr dünn oder fein unterteilt ist, um Wirbelströme, die die entstehende Spannung vernichten würden, zu

Digitized by Google

unterdrücken. Betreffs der Fülle der angestellten Versuche sowie der besonderen Nebenversuche, die weitgehend alle möglichen Fehlerquellen, Einfluß von Oxydhäuten usw. prüfen sollten, sei auf die Originalarbeiten verwiesen. Nur sei noch erwähnt, daß es Benedicks gelungen ist, auch bei flüssigem Quecksilber, bei dem ein Einfluß von Strukturdifferenzen ausgeschlossen scheint, den fraglichen Effekt, die Thermospannung I. Art, wie Benedicks ihn nennt, nachzuweisen. Quecksilber ergab eine negative Thermospannung I. Art, d. h. der positive elektrische Strom ging an der Drosselstelle vom warmen zum kalten Quecksilber. Weiterhin wurde gefunden, daß die Thermospannung bei Quecksilber viel schneller zunahm als die beobachteten Temperaturdifferenzen, und zwar etwa proportional der dritten Potenz der Temperaturdifferenz. Es war also die Thermospannung

$$u = k \cdot T^3,$$

wenn T die Temperaturdifferenz und k eine Apparatkonstante bedeutet. k war von der Größenordnung 0,35 bis $1{,}9 \cdot 10^{-9}$. Die Abhängigkeit von der dritten Potenz erklärt auch, warum kein Effekt zu konstatieren ist, wenn das Temperaturgefälle nicht sehr schroff ist[1]). Eine Bestätigung der Benedicksschen Thermospannung im flüssigen Quecksilber wurde auch von Gouineau[2]) neuerdings geliefert. Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, die Benedicksschen Ergebnisse zu widerlegen[3]). Doch dürften diese Widerlegungsversuche kaum als geglückt zu bezeichnen sein.

Das experimentelle Ergebnis seiner Messungen sucht Benedicks nun entsprechend dem Ausgangspunkte der ganzen Untersuchung in Verbindung mit der Thomsonwärme der Metalle zu setzen. Benedicks sagte sich zunächst, daß sinngemäß zwischen seinem Effekt und der Thomsonwärme eine Parallelität der Größe und dem Vorzeichen nach bestehen müsse. Für Blei ist der Thomsonkoeffizient verschwindend klein oder doch nur ganz schwach positiv. Für Kupfer ist σ schwach positiv, für Konstantan dagegen stark negativ. Benedicks fand nun in der Tat, daß bei Blei der neue Effekt in meßbarer Größe kaum festzustellen war, ferner für Konstantan viel größer war als für

[1]) Benedicks, Ann. d. Phys. **62**, 180, 1920.
[2]) Gouineau, Compt. rend. **170**, 1567, 1920, Nr. 256.
[3]) Borelius, Ann. d. Phys. **60**, 381, 1919 und Hagà u. Zernike, Ann. d. Phys. **61**, 753, 1920.

Digitized by Google

Kupfer und entgegengesetztes Vorzeichen hatte. Eine eingehende Prüfung der Gleichsinnigkeit des Vorzeichens von Thomsonkoeffizient und Vorzeichen des Benedickseffektes ergab, daß ausnahmslos die Vorzeichen des letzteren übereinstimmen mit dem Vorzeichen von β in dem Ausdruck für die thermoelektrische Kraft (II. Art) $E = \alpha t + \beta t^2$, wobei zu beachten ist, daß β, dessen Auftreten ja durch das Vorhandensein der Thomsonwärme bedingt ist, stets dasselbe Vorzeichen wie σ haben muß. Schließlich ergab die Vorzeichenbestimmung auch bei Quecksilber dasselbe negative Vorzeichen für σ und für den Benedickseffekt. Das positive Vorzeichen bedeutet hierbei, daß im Metall der Strom gegen das eigentliche Temperaturgefälle geht, oder daß Elektronen vom heißen zum kalten Metall abgegeben werden.

Neuerdings[1]) scheint Benedicks der Nachweis eines weiteren elektrothermen Effektes geglückt zu sein, der darin besteht, daß ein durch eine Drosselstelle geschickter elektrischer Strom eine ungleiche Erwärmung beider Seiten zur Folge hat. Man hätte hier den wirklichen inversen Effekt zu dem eben erläuterten vierten thermoelektrischen Effekt vor sich, den generalisierten Thomsoneffekt, wie ihn Benedicks schon in seinen früheren Arbeiten vorausgesagt hatte.

Drittes Kapitel.

Die galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte.

Die fundamentale Beobachtung, daß eine bewegte elektrische Ladung, also im einfachsten Falle ein einzelnes Elektron, in einem transversal zur Bewegungsrichtung wirkenden Magnetfelde eine Ablenkung von der geraden Richtung erleidet, ist der Kern einer ganzen Gruppe von Erscheinungen in Metallen, die unter dem Namen der galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte bekannt ist. Eine Übersicht über die in einem transversalen Magnetfelde möglichen und tatsächlich auch beobachteten Wirkungen in einem entweder von einem elektrischen

[1]) Phys. Ber. 2, 828, 1921.

Digitized by Google

oder einem Wärmestrom durchflossenen metallischen Leiter gibt Tabelle 14 in der von Bädeker gegebenen Zusammenstellung.

Tabelle 14.
Galvanomagnetische und thermomagnetische Effekte.

	Galvanomagnetische Effekte		Thermomagnetische Effekte	
	Potentialdifferenz	Temperaturdifferenz	Potentialdifferenz	Temperaturdifferenz
Transversale Effekte	Halleffekt R	Effekt von v. Ettinghausen P	Effekt von Nernst und v. Ettinghausen Q	Effekt von Leduc und Righi S
Longitudinale Effekte im transversalen Felde	Widerstandsänderung im transversalen Felde	Peltierwirkung zwischen transversalmagnetisiertem und nicht magnetisiertem Material	Thermoelektrische Kraft zwischen transversalmagnetisiertem und nicht magnetisiertem Material	Änderung der Wärmeleitfähigkeit im transversalen Magnetfelde
Longitudinale Effekte im longitudinalen Felde	Desgl. bei longitudinaler Magnetisierung	Desgl. bei longitudinaler Magnetisierung	Desgl. bei longitudinaler Magnetisierung	Desgl. bei longitudinaler Magnetisierung

Über das Vorzeichen der vier transversalen Effekte ist folgendes zu sagen. Beim Halleffekt ist das Vorzeichen positiv, wenn die Drehung der Äquipotentiallinien des primären Stromes im Sinne des das Magnetfeld erzeugenden Stromes erfolgt. Das Vorzeichen des Ettinghauseneffektes ist positiv, wenn man vom Eintritt des Primärstromes zum wärmeren Plattenrand durch eine Drehung im Sinne des Magnetstromes gelangt. Das Vorzeichen des Nernst-Ettinghauseneffektes ist positiv, wenn man von der Eintrittsstelle des Wärmestromes zum negativen Plattenrand durch eine Drehung im Sinne des Magnetstromes gelangt. Beim Leduceffekt gilt die Vorzeichenregel des Halleffekts.

Außer diesen im transversalen Felde auftretenden Erscheinungen kennt man noch zwei galvanomagnetische und zwei

Digitized by Google

thermomagnetische Effekte im Falle der longitudinalen Magnetisierung des Leiters. Diese Tatsache mag zunächst überraschend erscheinen, da parallel zur Stromrichtung laufende magnetische Kraftlinien auf die bewegte Elektrizität keinen Einfluß haben sollten. Das Auftreten dieser Effekte wird aber verständlich, wenn man bedenkt, daß die Elektronen auch unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes sich im Metall nicht gleichmäßig, wenn auch vorzugsweise, in der Feldrichtung zu bewegen brauchen, sondern infolge von Zusammenstößen und sonstigen Störungen auch seitliche Bewegungen ausführen. Eine Übersicht über diese Effekte im longitudinalen Felde gibt die letzte Reihe der Tabelle 14.

Von diesen 12 Effekten weitaus die bekanntesten sind die vier Transversaleffekte und von diesen wieder am besten der auch zeitlich zuerst aufgefundene, der Halleffekt. Die übrigen longitudinalen Effekte sind hauptsächlich wegen ihrer im allgemeinen minimalen Größe bisher erst sehr wenig untersucht und, mit Ausnahme der Widerstandsänderung im Magnetfelde, auch meist nur bei Wismut bzw. den ferromagnetischen Substanzen, die alle Effekte am stärksten ausgeprägt zeigen, gemessen worden. Zunächst möge eine kurze Übersicht über die wichtigsten Beobachtungsergebnisse folgen[1]):

1. Die Transversaleffekte.

Die Beobachtung hat für die Abhängigkeit der vier Transversaleffekte von Intensität des Magnetfeldes, Stromstärke — thermischer bzw. elektrischer — und Dimensionierung des Leiters folgendes ergeben:

a) Die transversale Potentialdifferenz e in dem vom Strome J durchflossenen Leiter von der Dicke d und Breite b im Felde $\mathfrak{H}$ ist gegeben durch $e = \frac{R\mathfrak{H}J}{d}$, R ist die charakteristische Materialkonstante, oder $= R\mathfrak{H}jb$, wo j die Stromdichte bedeutet, oder $e = R\mathfrak{H}Kb\frac{dE}{dx}$, wo K das spezifische elektrische Leitvermögen und $\frac{dE}{dx}$ das Potentialgefälle in Richtung des Primärstromes be-

[1]) Zusammenfassende Darstellung der früheren experimentellen Ergebnisse bei Zahn, Jahrb. d. Rad. 5, 166, 1908.

Digitized by Google

deutet. Bemerkenswert ist noch der Ausdruck $R\mathfrak{H}K = \operatorname{tg}\varphi$, wo φ ein Maß für die Drehung ist, die die Äquipotentiallinien in der Platte infolge der Einwirkung des Feldes $\mathfrak{H}$ erleiden.

b) Die transversale galvanomagnetische Temperaturdifferenz ΔT wird durch den ganz analogen Ausdruck $\Delta T = \frac{P\mathfrak{H}J}{d}$ dargestellt, wo P wiederum die charakteristische Materialkonstante bedeutet.

c) Die thermomagnetische Potentialdifferenz wird dargestellt durch $e = Q\mathfrak{H}b\frac{dT}{dx}$, wo $\frac{dT}{dx}$ das primäre Temperaturgefälle in Richtung des Wärmestromes bedeutet.

d) Für die thermomagnetische Temperaturdifferenz mit der charakteristischen Konstante S gilt entsprechend $\Delta T = S\mathfrak{H}b\frac{dT}{dx}$.

Diese Formeln für die vier Transversaleffekte fordern alle eine einfache Proportionalität zwischen Größe des Effekts und magnetischer Feldstärke. Tatsächlich ist diese Bedingung nicht erfüllt für Wismut, Antimon usw., sowie die ferromagnetischen Metalle, bei denen eine Abhängigkeit des Faktors R, bzw. soweit gemessen auch der übrigen Konstanten, von der Feldstärke gefunden ist. Bei den ferromagnetischen Metallen ist statt der Proportionalität mit der Feldstärke eine Proportionalität mit der Magnetisierung einzusetzen. Dementsprechend zeigt sich bei diesen Metallen eine Abhängigkeit von R von der Temperatur in der Weise, daß dieser Faktor bis zur kritischen magnetischen Temperatur steigt und dann zu kleinen Werten, wie sie den nichtmagnetischen Metallen entsprechen, abfällt. Allgemein gültige Gesetze für die Abhängigkeit der Koeffizienten R usw. von der Temperatur lassen sich mit einiger Sicherheit noch nicht aufstellen. Bei sehr tiefen Temperaturen speziell fand Kamerlingh Onnes[1]) folgende Ergebnisse. Der Halleffekt bei Zinn und Blei ist $= 0$, solange diese Metalle überleitend sind. Bei Silber, das nicht überleitend wird, wächst der Halleffekt mit sinkender Temperatur, bei ganz tiefen Temperaturen ist keine Änderung mehr zu beobachten. Wismut hat bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs sehr große R-Werte, darüber hinaus findet keine Änderung mehr statt. Beim Nickel ist R bei den Tem-

[1]) Kamerlingh Onnes, Proc. Amsterdam 17, 520, 1914.

Digitized by Google

peraturen des flüssigen Wasserstoffs noch meßbar, verschwindet aber bei der Temperatur des flüssigen Heliums, obwohl der elektrische Widerstand noch beträchtlich ist.

Die für die vier Transversaleffekte charakteristischen Koeffizienten R, P, Q, S sind für die verschiedenen Metalle, soweit sie bisher gemessen sind, in folgender Tabelle 15[1]) zusammengestellt. Gleichzeitig ist auch der Proportionalitätsfaktor A für die Widerstandsänderung im transversalen Felde, sowie zum Vergleich die Thermokraft gegen Blei hinzugefügt.

Tabelle 15.

Metall	$10^4 R$	$10^8 P$	$10^5 Q$	$10^8 S$	$10^{14} A$	$\frac{dE}{dT}$
Bi	— 50 000	+ 2 000	— 1,10	— 2000	—	— 8 000
Ni	— 100	+ 10	— 500	— 44	—	— 2 300
Al	— 37	—	—	—	—	— 70
Mg	35	—	—	—	—	+ 200
Na	— 23	—	—	—	— 32	— 400
Ag	— 9	—	+ 20	— 41	11	+ 200
Pd	— 9	—	— 9	— 3	—	— 600
Mn	— 9	—	—	—	38	—
Au	— 6	—	—	—	30	+ 300
Cu	— 4	—	+ 20	18	5	+ 300
Hg	13	—	—	—	—	—
Pt	— 1,3	—	—	— 2	23	— 300
Sn	— 0,4	—	—	—	—	— 20
Pb	+ 0,9	—	— 0,5	—	—	— 0
Ir	+ 3,8	—	— 0,5	+ 5	281	+ 300
Cd	+ 5,5	—	—	—	102	+ 300
Zn	+ 10	—	— 15	+ 13	—	+ 250
Co	+ 16	+ 1	— 200	+ 13	—	— 2 200
Fe	+ 110	— 6	+ 120	+ 39	—	+ 1 700
Sb	+ 2 200	+ 200	— 1300	+ 200	—	+ 2 400
Te	+ 6 . 10^6	+ 20 000	— 3,6 . 10^4	+ 400	—	+ 16 000

Zu dem für Quecksilber angegebenen Werte von R ist zu bemerken, daß die Messung bei — 80° erfolgte. Bei flüssigen Metallen ist bisher ein Halleffekt usw. einwandfrei nicht nachgewiesen.

Um eine Vorstellung von der Größe der vier Effekte zu erhalten, mögen folgende Beispiele (nach Bädeker, S. 102 f.) dienen:

[1]) Nach einer Zusammenstellung bei Mahlmann, Diss. Kiel 1915.

Digitized by Google

1. Halleffekt: Eine Goldplatte, 1 cm breit, 0,01 cm dick, wird von 10 Amp. durchflossen und einem Felde von 10000 Einheiten ausgesetzt. Es wird $e = 700\,\mathrm{CGS} = 7 \cdot 10^{-6}$ Volt.

2. Ettinghauseneffekt: Eine Eisenplatte, 1 cm breit, 1 cm dick, wird in einem Felde von 10000 Einheiten vom Strome 10 Amp. durchflossen. Es wird $\Delta T = 5{,}7 \cdot 10^{-8}$ Grad.

3. Nernst-Ettinghauseneffekt: Eine Kupferplatte von 1 cm Breite und 2 cm Länge, deren Schmalseite auf 0^0 bzw. 100^0 gehalten wird, wird einem Felde von 10000 Einheiten ausgesetzt. Es wird $e = 135\,\mathrm{CGS} = 1{,}35 \cdot 10^{-6}$ Volt.

4. Leduceffekt: In einer Kupferplatte wie bei 3. wird $\Delta T = 0{,}11^0$.

2. Die Longitudinaleffekte.

Viel dürftiger als bei den transversalen ist das Beobachtungsmaterial bei den longitudinalen Effekten. Da aus Symmetriegründen jede Richtung des magnetischen Feldes, sofern sie nur in der Ebene senkrecht zum linear gedachten Leiter liegt, die gleiche Wirkung haben muß, d. h. also auch Feldrichtungen verschiedenen Vorzeichens, so ergibt sich als einfachster Ansatz der einzelnen Effekte

$$x = \text{const}\,\mathfrak{H}^2.$$

Bei der Widerstandsänderung im transversalen Felde — dieser Effekt allein verfügt über ein einigermaßen sicheres Beobachtungsmaterial — gilt tatsächlich $\Delta W = A w_0 \mathfrak{H}^2$, wo w_0 den Widerstand des Leiters außerhalb des Feldes und A die charakteristische Materialkonstante bedeutet. Auch hier ist bei den ferromagnetischen Metallen anstatt $\mathfrak{H}$ die Magnetisierung zu setzen. Wismut nimmt, wie zu erwarten, eine Sonderstellung ein. Wie aus der Tabelle 15 zu ersehen ist, ist die Widerstandsänderung bei den meisten Metallen nur sehr klein, bei Platin z. B. nur etwa sechs Milliontel im Felde 10000. Mit sinkender Temperatur steigt der Effekt meist erheblich. Betreffend die Widerstandsänderung bei sehr tiefen Temperaturen sei an den Einfluß eines Magnetfeldes auf die Vernichtung des supraleitenden Zustandes erinnert. Von ganz anderer Größenordnung ist der longitudinale Potentialeffekt oder die Widerstandsänderung im transversalen Magnetfelde bei den ferromagnetischen Metallen, bei denen im Gegensatz zu den übrigen Metallen eine Widerstandsverkleine-

Digitized by Google

rung eintritt. Dagegen bewirkt eine longitudinale Magnetisierung eine Widerstandsvergrößerung. Die Änderung im Felde 10000 kann einige Prozente erreichen.

Eine völlige Sonderstellung, die für die Messung magnetischer Felder eine große Rolle spielt, nimmt das Wismut ein, bei dem eine Magnetisierung stets eine beträchtliche Widerstandsvergrößerung je nach der Orientierung der Wismutkristalle liefert.

Die eigenartige Sonderstellung des Wismuts tritt auch noch bei einer anderen Erscheinungsgruppe hervor, an dem sogenannten Wechselstrom-Gleichstromeffekt. Dieser Effekt äußert sich darin, daß Wismut gegenüber einem Wechselstrom einen anderen Widerstand zeigt als beim Hindurchfließen eines Gleichstroms. Auch dieser Erscheinungskomplex, der hier nicht näher betrachtet werden soll, wird durch die Wirkung eines Magnetfeldes beeinflußt [1]).

3. Beziehungen der Effekte zueinander und zu anderen elektrischen Größen.

Von einer einigermaßen sicher fundierten Theorie der galvanomagnetischen und thermomagnetischen Erscheinungen kann bis heute nicht gesprochen werden. War es schon bisher nicht möglich, eine einwandfreie Theorie des einfachen Leitungsmechanismus des elektrischen Stromes zu geben und die Erscheinung der hohen Wärmeleitfähigkeit der Elektrizitätsleiter verständlich zu machen, so werden hier diese Schwierigkeiten noch verstärkt durch das Hinzutreten der verschiedenen Probleme der Magnetisierung der Körper. Naturgemäß am zahlreichsten sind die Versuche, den Halleffekt theoretisch zu deuten. Die übrigen Effekte sind meist zu schwierig zu beobachten, infolgedessen das Beobachtungsmaterial zu dürftig, um mit einiger Sicherheit mit Hilfe der vorhandenen Daten eine Prüfung theoretischer Schlüsse an der Erfahrung vornehmen zu können. Im folgenden soll deshalb in der Hauptsache nur einiges über die Versuche berichtet werden, den Halleffekt seinem Wesen nach richtig zu verstehen.

---

[1]) P. Pallme-König, Dissertation Leipzig 1907; Ann. d. Phys. **25**, 291, 1908. R. Seidler, Dissertation Leipzig 1909; Ann. d. Phys. **32**, 337, 1910. H. Geipel, Dissertation Leipzig 1911; Ann. d. Phys. **38**, 149, 1912. T. Heurlinger, Phys. Zeitschr. **17**, 221, 1916.

Digitized by Google

Gleich die erste uns entgegentretende Schwierigkeit ist noch nicht gelöst. Wie erklärt sich das verschiedene Vorzeichen des Halleffektes in verschiedenen Metallen? Besteht nämlich der Halleffekt einfach in einer Drehung der Äquipotentiallinien in der Metallplatte infolge der Wirkung des Magnetfeldes, so müßte unter Anwendung der elektromagnetischen Gesetze stets für alle Metalle eine Drehung im gleichen Sinne erfolgen, wenn Richtung des Primärstromes und Richtung des magnetischen Feldes die gleiche ist. Wie Tab. 15 zeigt, ist dies keineswegs der Fall. Die Hallkonstante R hat bald positives, bald negatives Vorzeichen. Das Naheliegendste ist, für dies eigenartige Resultat der Beobachtung das verschiedene magnetische Verhalten der einzelnen Metalle verantwortlich zu machen. Die einfache Einteilung der Körper in dia-, para- und ferromagnetische gibt keinen genügenden Anhalt, da z. B. Eisen und Kobalt positives, Nickel negatives R besitzen, ferner das diamagnetische Wismut ein negatives, Antimon und Tellur ein positives R. Mit Hilfe der Voraussetzungen der gaskinetischen Elektronentheorie sich ein Bild von den galvano- bzw. thermomagnetischen Effekten zu machen, ist von R. Gans[1]) versucht. Doch kann ohne Zuhilfenahme besonderer Hilfsvorstellungen die kinetische Elektronentheorie, sobald sie sich auf den Standpunkt stellt, daß nur eine Art Elektrizitätsträger, die negativen Elektronen, vorhanden sind, das wechselnde Vorzeichen der einzelnen Effekte nicht eindeutig erklären[2]). Vielleicht ist von den verschiedenen Versuchen, auf ganz anderen Grundlagen, als es in der kinetischen Elektronentheorie bisher geschehen ist, die elektrischen Erscheinungen in den Metallen zu erklären, ein Fortschritt auch für die Theorie der galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte zu erhoffen.

Etwas ausführlicher mag deshalb unter diesem Gesichtspunkte eine Theorie von Borelius[3]) erörtert werden, die in mancher Beziehung einen gewissen Fortschritt zu bedeuten

---

[1]) R. Gans, Ann. d. Phys. 20, 293, 1906.

[2]) Über galvanomagnetische usw. Effekte bei variablen Leitern vgl. Zusammenstellung bei Koenigsberger, Jahrb. d. Rad. 11, 84, 1914; ebendort Literatur. Zur Theorie des Halleffektes vgl. auch: Koenigsberger u. Gottstein, Phys. Zeitschr. 14, 232, 1913; der thermomagnetischen Effekte: Zahn, Phys. Zeitschr. 14, 926, 1913. Zusammenstellung verschiedener Theorien bei Mahlmann, l. c.

[3]) Borelius, Ann. d. Phys. 58, 489, 1919.

Digitized by Google

scheint, und die in einigem Zusammenhang mit der allgemeinen schon früher (S. 37) skizzierten Boreliusschen Theorie der elektrischen Leitung steht. Diese früher dargelegte Theorie wird noch in folgender Weise erweitert. Die von den Atomen abgespaltenen Elektronen (je ein Elektron pro Atom) bewegen sich im intramolekularen Raume im größtmöglichen Abstand von den Atomen. Durch die Schwingungen eines einzelnen Atomes wird ein benachbartes Elektron verdrängt, und zwar weicht es in gebogener Bahn in den Raum hinter dem Atom aus. Beim Zurückschwingen des Atoms wird ein weiteres Elektron verschoben usw. Bedeutet R den Abstand zwischen einem Elektron und dem benachbarten Atom, $2r$ den mittleren Atomabstand, W zwei Drittel der kinetischen Elektronenenergie, so berechnet sich die Leitfähigkeit K zu

$$K = \frac{4 e^2 n \nu r R}{3 W} \quad \text{(früher } K = \frac{4 e^2 r^2 n \nu}{u}\text{, S. 37).}$$

Das Leitverhältnis wird

$$\frac{\lambda}{K} = 2 \frac{r}{R} \frac{\alpha^2}{e^2} T \qquad \text{(früher } 2 \frac{\alpha^2}{e^2} T\text{).}$$

$\frac{R}{r}$ berechnet sich etwa aus $\frac{1}{n} = \frac{4 R^2 \Pi}{3} = (er)^3$ zu 1,24. Es wird $\frac{\lambda}{K} = 7{,}8 . 10^{10}$ EME (beobachteter Mittelwert $7{,}10 . 10^{10}$).

Weiter setzt nun Borelius die mittlere Transportgeschwindigkeit der Elektronen beim Durchlaufen ihrer gekrümmten Bahnen gleich $2 \nu l$, wenn l der während der Halbschwingung des Atoms vom Elektron durchlaufene Weg ist. Die Transportenergie wird also $\frac{m}{2} (2 \nu l)^2 = W$, der oben eingeführten $^2/_3$ Elektronenenergie, da für die Transportbewegung nur zwei der drei Freiheitsgrade benutzt werden. Das Verhältnis des Bogens l zur Länge des Halbkreises πr läßt sich nun unter Einführung von $n = \frac{N \varrho}{A}$, wo N die Avogadrosche Zahl, ϱ die Dichte und A das Atomgewicht eines Metalles bedeuten, aus den Formeln

$$\frac{m}{2} (2 \nu l)^2 = W \quad \text{und} \quad K = \frac{4 e^2 n \nu r R}{3 W}$$

berechnen.

Digitized by Google

Von diesen Vorstellungen ausgehend, sucht nun Borelius eine Theorie des Para- und Diamagnetismus aufzustellen.

Von den n Elektronen eines Kubikzentimeters mit den Bahnradien R bewegen sich $\frac{n}{3}$ in jeder der Koordinatenebenen eines rechtwinkligen Koordinatensystems, das man sich durch den Mittelpunkt einer Kugel vom Radius R gelegt denkt, und zwar $\frac{n}{6}$ in jeder Richtung. Wirkt nun ein Magnetfeld $\mathfrak{H}$ in der Richtung der positiven z-Achse, so treten diamagnetische Wirkungen nur durch Wirkung des Magnetfeldes auf die Elektronen in der xy-Ebene, paramagnetische durch Wirkung auf die Elektronen der xz- und yz-Ebene auf. Das Ergebnis der weiteren Rechnung ist dies: Es entstehen zwei diamagnetische Magnetisierungen, die „radiale“ und die „zirkulare“, mit den Suszeptibilitäten

$$k_r = -\frac{n\,e^2\,R^2}{3\,m} \quad \text{und} \quad k_z = -\frac{n\,e^2\,R^2}{12\,m},$$

je nachdem als Folge der magnetischen Feldwirkung eine Änderung des Bahnradius R, aber keine Änderung der Winkelgeschwindigkeit, oder das Umgekehrte auftritt, und eine paramagnetische mit der Suszeptibilität

$$k_p = +\frac{n\,e^2\,R^2}{6\,m}.$$

Jedes Metall ist also para- und diamagnetisch. Es erscheint diamagnetisch, wenn der radiale Diamagnetismus überwiegt, paramagnetisch, wenn der zirkulare Magnetismus stärker ist. Für die reduzierte Suszeptibilität, wie Borelius den Ausdruck $\frac{k\,A}{\varrho\,R^2}$ nennt, wo A, ϱ und R die oben erläuterten Bedeutungen haben, gilt die Ungleichung in elmg. Einheiten

$$-2{,}84 < \frac{k\,A}{\varrho\,R^2} \cdot 10^{-10} < +1{,}42.$$

Diese Bedingung erweist sich für die Metalle Na, K, Mg, Al, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Sn, Pb als gültig, nicht dagegen für Bi und Sb, sowie die ferromagnetischen Metalle und die Metalle der Platingruppe.

Digitized by Google

Nach Aufstellung dieser zunächst nur als formal zu betrachtenden Theorie der Elektronenbewegung in Metallen und der magnetischen Wirkungen gelingt es nun Borelius, eine Vorstellung von dem Entstehen und dem Vorzeichenwechsel des Halleffektes zu geben, was betreffs des letzteren Punktes der gaskinetischen Elektronentheorie unter Annahme nur einer Art negativer Elektronen nicht glücken wollte. Die magnetische Feldrichtung sei wieder die positive Z-Achse, die Richtung des Elektronenstromes die negative x-Achse. Der elektrische Strom (im gewöhnlichen Sinne) in der positiven X-Achsenrichtung ist eine Folge solcher Elektronenbahnen, die die Elektronen in der negativen X-Richtung verschieben. Die Hälfte dieser Bahnen läßt Borelius in der XY-Ebene, die andere Hälfte in der XZ-Ebene liegen. In der XY-Ebene kann ein Hallstrom i nur durch gemeinsame Wirkung von Magnetfeld $\mathfrak{H}$ und Primärstrom i als Folge der Änderung von R auftreten. Dieser „diamagnetische Halleffekt", der also in engem Zusammenhange mit dem radialen Diamagnetismus steht, ergibt sich als $R_d = +\frac{3}{4ne} \cdot q$. R ist hier als Hallkonstante zu lesen. n ist die Elektronenzahl im Kubikzentimeter, q bedeutet den Bruchteil der Elektronen, die radialen Magnetismus ergeben. Dieser Anteil zum Halleffekt ist der in der gewöhnlichen Schreibweise positive Halleffekt.

In der XZ-Ebene sich bewegende Elektronen erleiden eine Kraftwirkung durch das Magnetfeld, die senkrecht zur XZ-Ebene steht. Dieser „paramagnetische Halleffekt" berechnet sich nach Borelius zu

$$R_p = \frac{F(\psi)}{ne},$$

$$F(\psi) = -\frac{3\pi}{8}\left(\psi \sin\psi + \ln\psi - \frac{\sin\psi}{\psi}\right),$$

wo ψ die durch $\frac{\pi}{2}\frac{l}{\pi r}$ gegebene Größe bedeutet. Die Berechnung von $\frac{l}{\pi r}$ war bereits oben erwähnt. Als Endresultat ergibt sich der gesamte Hallkoeffizient zu

$$R = R_d + R_p = \frac{1}{ne}\left(\frac{3}{4}q + F(\psi)\right).$$

Digitized by Google

q berechnet Borelius zu $\frac{1{,}42 - k'}{3 \cdot 1{,}42}$, wie aus den früher abgeleiteten Grenzen der magnetischen Suszeptibilität unter gewissen Annahmen folgt. Der reduzierte Hallkoeffizient wird

$$R' = \frac{R\varrho}{A},$$

$$R' = 1{,}04\left[\frac{1{,}42 - k'}{4 \cdot 1{,}42} + F(\psi)\right].$$

Der Fortschritt der Boreliusschen Theorie besteht darin, daß das Auftreten positiver und negativer Hallkoeffizienten verständlich wird, wie aus der Abhängigkeit der Größe R' von der reduzierten Suszeptibilität k' und dem Ausdruck $F(\psi)$ unter Berücksichtigung der diese Größen einschränkenden Grenzen folgt. Qualitativ ist durch die Boreliussche Theorie eine einigermaßen befriedigende Annäherung an die Beobachtung erreicht, so willkürlich die ganzen Ableitungen auch im einzelnen infolge vieler vereinfachenden Annahmen erscheinen.

Empirische und theoretische Beziehungen der galvano- und thermomagnetischen Effekte untereinander und zu anderen Größen sind in großer Zahl aufgestellt. Als besonders wichtig seien zunächst erwähnt die Beziehungen zwischen Halleffekt und elektrischer Leitfähigkeit bzw. Thermokraft eines Metalles. Sowohl die von Gans abgeleitete elektronentheoretische Formel für den (isothermen) Halleffekt $R = \frac{3\Pi}{8en}$, wie die neue Beziehung von Borelius für den dia- und paramagnetischen Halleffekt ergeben eine umgekehrte Proportionalität mit der Elektronenkonzentration. Daraus folgt, daß die Metalle bzw. metallischen Leiter mit geringer elektrischer Leitfähigkeit einen größeren Halleffekt haben müssen, als solche mit großer Leitfähigkeit. Wie Bädeker[1]) und Steinberg[2]) an jodiertem CuJ zeigten, ist bei dieser Art von variablen Leitern die Parallelität von Hall-effekt und Widerstand gut ausgeprägt. Eine ähnliche Parallelität ist zwischen Halleffekt und Thermokraft vorhanden (Regel von Beattie).

[1]) Bädeker, Ann. d. Phys. 29, 581, 1909.
[2]) Steinberg, Ann. d. Phys. 35, 1011, 1911.

Digitized by Google

Auch die Effekte untereinander zeigen gewisse mehr oder minder theoretisch begründbare Beziehungen. Hierher gehören die Sätze von Voigt und von Moreau. Ersterer gibt die Formel $Q = -RK\frac{dE}{dT}$, wo $\frac{dE}{dT}$ die Thermokraft gegen Blei bedeutet, Moreau die Formel $Q = -RK\sigma$, wo σ den Thomsonkoeffizient bedeutet.

Weiterhin zeigt die nähere Betrachtung der vier Koeffizienten P, Q, R, S, daß einmal R und S stets das gleiche Vorzeichen haben und daß mit großer Annäherung $RK = S$ ist[1]). RK ist aber (vgl. S. 88) ein Maß für die Drehung der Äquipotentiallinien. Es werden also Äquipotentiallinien und Isothermallinien durch das gleiche Magnetfeld um gleiche Winkel gedreht. Ferner sieht man aus Tabelle 15, daß die Koeffizienten P und Q einander mit entgegengesetzten Vorzeichen entsprechen. Diese letztere Regel wurde von Bädeker[2]) auch thermodynamisch abgeleitet.

Eine elektronentheoretische Behandlung der thermomagnetischen Effekte stößt vorläufig noch auf große Schwierigkeiten, solange über die Rolle, die die Elektronen bei den thermischen Erscheinungen in Elektrizitätsleitern spielen, sich noch so widersprechende Ansichten entgegenstehen wie zurzeit. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist in dieser Richtung manche Aufklärung von einer weiteren Erforschung des von Benedicks mit einer gewissen Sicherheit nachgewiesenen vierten thermoelektrischen Effektes, der Potentialdifferenz im Temperaturgefälle eines Metalles, zu erwarten. Für die Deutung der thermomagnetischen Erscheinungen scheint jedenfalls eine Potentialdifferenz, die durch elektrische Ströme im Gefolge eines Temperaturgefälles im homogenen Metall unterhalten wird, unerläßliche Vorbedingung zu sein.

[1]) Zahn, Phys. Zeitschr. 15, 663, 1914.
[2]) Bädeker, Die elektrischen Erscheinungen usw., S. 120.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google